N° d'ordre au C.N.R.S.

A.O.10012

THÈSE

PRÉSENTÉE

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE ROUEN

Pour Obtenir

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

par

Roger FOLLIARD

Membranes échangeuses de cations, à ionisation variable: acide polyacrylique greffé sur support hydrophile (P.V.A.) ou hydrophobe (P.T.F.E.). Propriétés électrochimiques - Influence de l'ion Ca^{++}

Soutenue le 3 Juillet 1974

MM.	E. SELEGNY,	Professeur à l'Université de ROUEN,	Président
	M. THELLIER,	Professeur à l'Université de ROUEN,	Examinateurs
	M. METAYER,	Maître-Assistant à l'Université de ROUEN, Docteur-ès-Sciences	
	A. CHAPIRO,	Directeur de Recherche au C. N. R. S.	Membre Invité

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41544701_0022

N° d'ordre au C.N.R.S.

A.O.10012

THÈSE

PRÉSENTÉE

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE ROUEN

Pour Obtenir

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

par

Roger FOLLIARD

Membranes échangeuses de cations, à ionisation variable: acide polyacrylique greffé sur support hydrophile (P.V.A.) ou hydrophobe (P.T.F.E.). Propriétés électrochimiques - Influence de l'ion Ca^{++}

Soutenue le 3 Juillet 1974

MM.	E.SELEGNY,	Professeur à l'Université de ROUEN,	Président
	M.THELLIER,	Professeur à l'Université de ROUEN,	Examinateurs
	M.METAYER,	Maître-Assistant à l'Université de ROUEN, Docteur-ès-Sciences	
	A.CHAPIRO,	Directeur de Recherche au C.N.R.S.	Membre Invité

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

A LA MEMOIRE DE MES PARENTS

A Françoise
A Vincent

Ces recherches ont été réalisées au Laboratoire de Chimie Macromoléculaire de la Faculté des Sciences de l'Université de Rouen.

Que Monsieur E.SELEGNY, Directeur du laboratoire, veuille bien accepter de ma part toute la gratitude qui lui est due, pour m'avoir accueilli dans son laboratoire et initié à la Recherche. Son dynamisme et ses encouragements m'ont été précieux pour mener ce travail à son terme.

Je tiens à remercier Monsieur M.THELLIER, Professeur à l'Université de Rouen, qui, en dépit de ses lourdes tâches, a bien voulu participer à mon Jury.

J'adresse ma vive reconnaissance à Monsieur A.CHAPIRO, Directeur de Recherche au C.N.R.S., qui a su jusqu'à ce jour manifester l'intérêt qu'il portait à mon travail et qui m'a fourni, en partie, ce sujet de recherche.

Les travaux de Monsieur M.METAYER, Maître Assistant à l'Université de Rouen, m'ont été d'un grand secours. Je lui adresse tous mes remerciements pour les multiples et fécondes discussions qui ont permis de mener à bien ces travaux et pour avoir accepté de juger cette Thèse.

A tous les camarades du laboratoire qui ont su m'aider dans les moments difficiles par leur sympathie et leur esprit d'équipe, j'exprime mon amicale reconnaissance.

Enfin, je ne saurais oublier la D.G.R.S.T. et l'Université de Rouen pour leur appui matériel.

II-3 - Influence du degré de neutralisation et de la nature de la matrice.....-29-
II-31-Résultats.....-29-
II-32-Discussion.....-32-
CONCLUSION.....-38-

CHAPITRE III

INTRODUCTION.....-45-
lere Partie - Concentration en ions compensateurs
I - GENERALITES.....-46-
I-1 - Définitions.....-46-
I-2 - Echange d'ions.....-48-
I-21-Cas général.....-48-
I-22-Echange M^{z+}/H^{+} - Ionisation variable.....-49-
I-3 - Densité de charge.....-50-
II- RESULTATS - DISCUSSION.....-52-
II-1 - Influence du taux de greffage.....-52-
II-11-Relation entre capacité d'échange et taux de greffage.....-52-
II-12-Molalité et molarité.....-53-
II-2 - Expressions de la concentration à ionisation variable.....-54-
II-21-Relation entre le nombre de sites salifiés, la force ionique et le pH de la solution d'équilibre.....-54-
II-22-Influence du degré de neutralisation sur la molalité et la molarité.....-57-

2eme Partie - Concentration en électrolyte absorbé - Exclusion d'ions
I - GENERALITES.....-65-
I-1 - Diffusion de DONNAN.....-65-
I-2 - Expression mathématique de l'équilibre de DONNAN.....-65-

I-3 - Concentration en électrolyte absorbé.....-68-
I-31-Concentration de la solution d'électrolyte d'équilibre.....-68-
I-32-Densité de charge.....-69-
I-33-Coefficient de déviation.....-69-
II- RESULTATS - DISCUSSION.....-71-
II-1 - Influence du taux de greffage.....-71-
II-2 - Influence de la force ionique.....-71-
II-3 - Influence du degré de neutralisation.....-74-
II-4 - Discussion sur le coefficient de déviation...-76-
CONCLUSION.....-83-

CHAPITRE IV

INTRODUCTION.....-86-
lere Partie - Conductivités
I - GENERALITES.....-87-
II- RESULTATS - DISCUSSION.....-91-
II-1 - Influence de la force ionique.....-91-
II-2 - Influence du taux de greffage et du degré de neutralisation.....-92-
II-3 - Influence de la charge volumique apparente
II-31-Choix du paramètre.....-96-
II-32-Résultats.....-97-
II-33-Etude comparative.....-100-

2eme Partie - Interactions avec le polyion et ionisation
I - Rappel des résultats.....-109-
II- Evaluation de l'ionisation effective.....-110-
III-Discussion sur le coefficient d'activité apparent...-114-
IV- Influence des interactions liées à la matrice sur l'ionisation.....-116-
CONCLUSION.....-119-

CHAPITRE V

INTRODUCTION.....-121-
I - MEMBRANES EQUILIBREES EN PRESENCE D'IONS Ca^{++}.....-124-
I-1 - Résultats.....-124-
I-11-Propriétés de gonflement en fonction du degré de neutralisation.....-124-
I-12-Conductivités des membranes en fonction du degré de neutralisation.....-125-
I-2 - Discussion.....-126-
II- ETUDE DE L'ECHANGE Ca^{++}/K^{+} - CONSEQUENCES SUR LE GONFLEMENT ET LA CONDUCTIVITE.....-128-
II-1 - Etude du partage Ca^{++}/K^{+}.....-128-
II-11-Résultats.....-128-
II-12-Discussion.....-131-
II-2 - Teneur en eau de gonflement et conductivité..-133-
II-21-Résultats
a- En fonction de la fraction ionique équivalente dans la solution
b- En fonction de la fraction ionique équivalente dans la membrane
II-22-Discussion.....-135-
CONCLUSION.....-137-

RESUME - CONCLUSION.....-143-

LISTE DES SYMBOLES

a_i , a_j } a_A , a_C	activité des ions i et j (des anions A et des cations C) dans la solution d'électrolyte
$\bar{a}^*_i$, $\bar{a}^*_j$ } $\bar{a}^*_A$, $\bar{a}^*_C$	activité apparente des ions i et j (des anions A et des cations C) dans le liquide interstitiel
$a^{\pm}_{AC}$	activité moyenne de l'électrolyte AC
$\bar{a}^{\pm *}_{AC}$	activité moyenne de l'électrolyte AC dans la membrane
c	concentration molaire
c_i	concentration de l'espèce i
D_i	coefficient de diffusion de l'espèce i
e	épaisseur de la membrane
f_i	coefficient d'activité de l'ion i
F	le Faraday
i , j	espèces ioniques
J_i	flux ionique de l'espèce i
K^M_H	coefficient de sélectivité entre l'ion H^+ et l'ion M
$N_{K^{M'}_M}$	coefficient de sélectivité rationnel entre les ions M et M
l	largeur de la membrane
L	longueur de l'espaceur de la cellule de conductivité
m	concentration molale
m_{AC}	molalité de l'électrolyte AC dans la solution d'équilibre
$m^{\pm}_{AC}$	molalité moyenne de l'électrolyte AC
$\bar{m}^{\pm}_{AC}$	molalité moyenne de l'électrolyte AC dans la membrane

$\bar{m}_A$	molalité des co-ions (anions)
$\bar{m}_A{}^{th}$	molalité des co-ions d'après la théorie simplifiée de DONNAN
$\bar{m}_C$	molalité des cations
$\bar{m}_{H_2O}$	teneur en eau de gonflement
$\bar{m}_R$	molalité des sites fixes
M_g	masse de la membrane humide
M_{s_o}	masse de la matrice
M_s	masse de la membrane sèche
P/P_o	taux de greffage
$\bar{q}_R$	molarité des sites fixes
$\bar{q}_R(G)$	charge volumique apparente à greffage variable
Q_C	nombre de sites salifiés
Q_p	capacité en masse
Q_R	capacité d'échange utilisable
R	constante des gaz parfaits
T	température
V	volume de la membrane gonflée
$\bar{V}_R$	volume de la phase résine
$\bar{V}/\bar{V}_{R_o}$	variation du volume de la phase résine
$\bar{x}$	degré de neutralisation
$\overline{x.m}_R$	molalité des sites salifiés au degré de neutralisation $\bar{x}$
$\overline{x.q}_K$	molarité des ions K^+ au degré de neutralisation $\bar{x}$
$\overline{x.q}_R$	molarité des sites salifiés au degré de neutralisation $\bar{x}$
X_M	fraction ionique équivalente de l'ion M dans la solution
$\bar{X}_M$	fraction ionique équivalente de l'ion M dans la membrane
z_i	valence électrochimique de l'ion i

α	proportion de sites salifiés ionisés
$\bar{\alpha}$	coefficient d'ionisation
$\overline{\alpha.m_A}^{th}$	molalité théorique des co-ions,corrigée
$\overline{\alpha.m_R}$	molalité des sites ionisés
$\bar{\gamma}_i^*$, $\bar{\gamma}_j^*$	coefficient d'activité apparent des espèces i et j dans la membrane
$\bar{\gamma}_{\pm AC}^*$	coefficient d'activité apparent de l'électrolyte AC dans la membrane
$\bar{\gamma}_{\pm AC}^*(\bar{\alpha})$	coefficient d'activité apparent corrigé
Γ_{AC}	coefficient de déviation de l'électrolyte AC
η_i	gradient de potentiel électrochimique
Φ	potentiel électrique
$\bar{\chi}$	conductivité de membrane

INTRODUCTION

Les échangeurs d'ions sont caractérisés essentiellement par la présence de groupements fixes ionisables, inclus dans un réseau macromoléculaire. La nature du réseau et des groupements peut être variée.

Il existe une abondante littérature concernant l'étude de composés dont les groupements fixes sont des acides ou des bases fortes ($R\text{-}SO_3^-$, $R\text{-}NH_3^+$) possédant une ionisation permanente.

D'autres matériaux (gels, résines ou membranes) ont la propriété de voir leur ionisation varier selon des conditions imposées de l'extérieur (pH, force ionique,...) et selon l'ion mobile qui leur est associé.

Les groupements acides carboxyliques ou amines non quaternaires se trouvent dans cette série de composés.

Les travaux effectués par METAYER (5) sur une membrane échangeuse d'anions à ionisation variable constituée d'alcool polyvinylique aminé ont permis de mettre en évidence les variations de densité de charge avec le degré de neutralisation des sites fixes.

Dans le cas des groupements acides ou bases fortement dissociés, la densité de charge est pratiquement fixe; pour obtenir des variations de ce paramètre essentiel, il est nécessaire d'utiliser une série d'échantillons comportant des capacités d'échange ou des taux de pontage différents.

Avec les membranes échangeuses d'ions à ionisation variable, il est possible d'étudier les variations de la densité de charge sur un seul échantillon en lui imposant des conditions précises d'équilibre avec des solutions d'électrolyte.

En associant ces deux manières de faire varier la densité de charge sur un même type de matériau, nous aurons à notre disposition des éléments de choix et un puissant instrument d'étude.

Pour ces raisons, nous avons effectué nos travaux sur des membranes carboxyliques, échangeuses de cations à ionisation variable en disposant d'une série d'échantillons à greffage variable.

En nous référant aux nombreux travaux effectués sur des membranes porteuses de groupements fortement dissociés, citons notamment les ouvrages généraux de HELFFERICH (1), MARINSKY (2), CRANK et PARK (3) et TREMILLON (4), il nous a été possible de dresser la liste des propriétés intéressantes pour nous, parce qu'elles sont représentatives de la densité de charge dans un échangeur d'ions.

Nous avons relevé plus particulièrement les propriétés d'équilibre avec des solutions d'électrolyte (teneur en eau de gonflement, concentration en charges fixes, absorption d'électrolyte) et les propriétés de transport sous l'action d'un champ de force (conductivité de membrane).

Les propriétés de gonflement sont, en général, caractéristiques des interactions existant au sein d'un échangeur d'ions.

La présence d'ions compensateurs dans l'échangeur d'ions impose,pour des conditions données, une certaine valeur de la densité de charge dépendant du nombre de sites salifiés et de l'importance du gonflement.

En accord avec la loi de DONNAN, l'absorption d'électrolyte est contrôlée par l'état d'ionisation de la membrane.

Enfin, les conductivités de membrane sont influencées plus particulièrement par le nombre d'espèces susceptibles d'être mobiles en raison de leur charge électrostatique.

L'existence de propriétés particulières pour des membranes à support hydrophobe nous a amené à les comparer avec un autre type de membranes à support hydrophile.

Nous essaierons de déterminer les relations qui peuvent exister entre la densité de charge et la nature de la matrice.

Pour cela, nous avons trois types de membranes à notre disposition :

- deux séries d'échantillons composés d'acide polyacrylique greffé à l'aide de rayons ionisants sur du polytétrafluoroéthylène (PTFE) synthétisés au Laboratoire de Chimie des Radiations du C.N.R.S. dirigé par Monsieur A.CHAPIRO.
- une autre série composée d'échantillons comportant le même polyacide faible greffé sur de l'alcool polyvinylique (PVA) nous a été fournie par le C.R.I.T.E.R.

Des deux séries PTFE, la première est constituée de membranes comportant des taux de greffage différents; utilisée à neutralisation complète, elle sera utilisée comme référence pour déterminer certaines propriétés en fonction de la densité de charge.

Avec l'autre série de membranes PTFE, nous ferons varier la densité de charge au moyen du degré de neutralisation.

Connaissant l'influence complexante des groupements carboxyliques sur les ions alcalinoterreux et l'importance que cela pourrait avoir dans le déroulement des processus biologiques, nous étudierons les propriétés de

gonflement et de conductivité de ces membranes équilibrées dans des solution d'électrolyte contenant des ions Ca^{++}.

Nous nous sommes intéressés en particulier à la variation de ces propriétés, significatives de la densité de charge, lorsque la proportion d'ions Ca^{++} varie dans la solution de l'électrolyte d'équilibre.

Aussi, en effectuant ce travail, nous nous efforcerons de mieux situer l'importance de l'ionisation variable. Nous nous attacherons surtout à préciser les relations existant entre les propriétés étudiées et l'ionisation effective des sites.

Avant de présenter nos résultats, nous esquisserons dans un premier chapitre le cadre de cette étude. Nous en soulignerons l'intérêt d'après le choix des paramètres, la caractérisation des échantillons et les techniques expérimentales mises en oeuvre.

Le deuxième chapitre sera consacré à l'étude des propriétés de gonflement. Nous analyserons plus spécialement l'existence d'un minimum de gonflement pour les membranes PTFE.

Dans le troisième chapitre, nous établirons la répartition des différents espèces ioniques, ions compensateurs et co-ions, au sein de la membrane.

A l'aide des conductivités et des résultats précédents, nous essaierons, dans le quatrième chapitre, de faire un bilan de l'ionisation réelle de ces membranes.

Enfin , nous étudierons l'influence de l'ion Ca^{++} sur les propriétés de gonflement et de conductivité des membranes carboxyliques.

CHAPITRE I

CHAPITRE I

I - INTRODUCTION

II - RAPPEL DE LA DEFINITION D'UN ECHANGEUR D'IONS

III - INTERET DES PROPRIETES D'EQUILIBRE MEMBRANE SOLUTION D'ELECTROLYTE

IV - CARACTERISATION DES MEMBRANES

- IV-1 - Présentation des échantillons
- IV-2 - Stabilité des membranes
- IV-3 - Caractéristiques techniques des échantillons

V - TECHNIQUES EXPERIMENTALES

- V-1 - Conditionnement des membranes
- V-2 - Propriétés d'équilibre - Conductivité
  - V-21-Obtention des équilibres
    - A- Membrane à neutralisation complète
    - B- Membrane à neutralisation partielle ou nulle
  - V-22-Détermination des paramètres
    - A- Mode opératoire
    - B- Techniques de mesures et de dosages

I - INTRODUCTION

En prenant pour objectif l'étude de la densité de charge dans les membranes échangeuses d'ions, nous avons procédé à un choix de paramètres pouvant nous donner matière à discussion.

Les caractéristiques générales des échangeurs d'ions comprennent des propriétés représentatives de la densité de charge :

- propriétés d'équilibre avec des solutions d'électrolyte (teneur en eau, concentration en charges fixes, adsorption d'électrolyte)
- propriétés de transport d'ions sous l'action d'un champ de force (conductivité, diffusion,...)

Pour étudier la densité de charge, il est nécessaire de pouvoir faire varier la concentration en charges fixes ionisées.

Nous avons approché cette analyse par deux méthodes. Tout d'abord nous avons utilisé une série d'échantillons ayant des concentrations en charges fixes différentes, mais surtout nous avons fait appel aux membranes à ionisation variable porteuses de groupements acides acryliques.

Nous avons découvert un type de gonflement anormal sur des membranes d'acide acrylique greffé sur du PTFE (11); ce phénomène a ensuite été observé et également étudié par BRAUD et Coll. (12); le rôle de la matrice méritant un examen, nous avons complété nos travaux à l'aide d'une membrane plus hydrophile.

Notre choix s'est porté sur une membrane porteuse de groupements acryliques, mais cette fois greffés sur de l'alcool polyvinylique.

La mise en oeuvre expérimentale de cet ensemble de paramètres nous permettra de dégager un certain nombre de propriétés significatives de la densité de charge et d'en discuter les résultats.

II - RAPPEL DE LA DEFINITION D'UN ECHANGEUR D'IONS

Un échangeur d'ions est constitué d'un réseau macromoléculaire sur lequel sont fixés des groupements fonctionnels, ionisés ou ionisables, qui lui confèrent la propriété d'échange d'ions. Ce réseau macromoléculaire constitue la matrice.

Les groupements ionisés lui font porter des charges électriques fixes (positives ou négatives selon la nature du groupement) qui sont compensées par des ions mobiles de signe opposé : les ions compensateurs

En général, la matrice est constituée d'un squelette hydrocarboné insoluble. Ce squelette est doué d'une certaine élasticité et peut subir une expansion. Ainsi les échangeurs d'ions peuvent gonfler par absorption de solvant.

Les pores sont occupés non seulement par les ions compensateurs, mais aussi par le soluté qui pénètre dans les "pores" quand l'échangeur d'ions est mis en contact avec une solution.

Dans le cas où le soluté est un électrolyte, on dit que celui-ci pénètre par "diffusion de DONNAN". Les ions de même signe que les groupements échangeurs sont appelés les co-ions.

Pour respecter la neutralité électrique, ils sont accompagnés d'ions identiques aux ions compensateurs (les ions accompagnateurs).

Ce sont les trois grandeurs (teneur en eau, teneur en ions compensateurs, teneur en soluté) *que nous déterminerons dans les conditions où le milieu interne de la membrane est en équilibre avec le milieu extérieur.*

On peut schématiser cet état d'équilibre de la façon suivante :

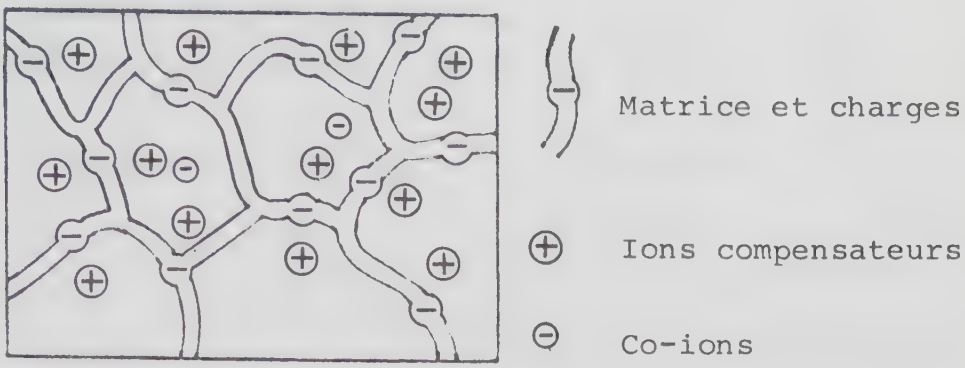


Figure I-1

Selon la manière dont on considère un échangeur d'ions, il faut faire appel à différents modèles qui permettent d'expliciter au moins partiellement les phénomènes rencontrés avec les échangeurs d'ions.

Ces modèles peuvent se ranger en deux grandes catégories :

1 - Modèles à une phase : *l'échangeur d'ions est considéré comme un gel à gonflement limité* (13 à 18)
2 - Modèles à deux phases :*l'échangeur d'ions est considéré comme un résinate (ou membranate) gonflé* (19 à 23)

A partir de ces deux types de modèles, nous pouvons retenir deux états de référence possibles qui permettent de considérer la membrane comme un milieu homogène:

1 - Le liquide interstitiel : *solution homogène comprenant les charges fixes.*
2 - Le liquide interstitiel + le réseau macromoléculaire :*ensemble assimilé à un milieu homogène*

Cependant, le fait de considérer la membrane comme un milieu homogène ne permet d'interpréter que partiellement les phénomènes.

METAYER (5) a proposé un modèle hétérogène dérivé du modèle polyélectrolytique de KATCHALSKY (13).

Ce modèle est constitué de trois zones :

1 - La région (R_O) délimite la matrice; la concentration en espèces chargées y est nulle.
2 - La région (R_I) est une zone soumise aux fortes interactions du polyion.
3 - La région (R_{II}) peut être assimilée à une solution d'électrolyte où les interactions dûes aux charges fixes sont négligeables.

III - INTERET DES PROPRIETES D'EQUILIBRE MEMBRANE-SOLUTION D'ELECTROLYTE

En général, les travaux effectués sur des résines ou des membranes échangeuses d'ions en vue d'une interprétation plus fouillée des phénomènes ont montré qu'il était préférable, au préalable, de connaître les caractéristiques du matériau en équilibre avec des solutions d'électrolyte.

Les propriétés électrochimiques sont en effet conditionnées par le comportement des échantillons vis à vis de l'électrolyte d'équilibre.

Ainsi, en prenant en considération la loi des flux qui règle les transports ioniques à l'intérieur d'une membrane, cette relation montre l'importance de la détermination des paramètres dans les conditions de l'équilibre.

Un système contenant des espèces mobiles i et soumis à un gradient de potentiel électrochimique η_i est le siège d'un flux ionique J_i proportionnel à la concentration c_i

et au gradient de potentiel électrochimique η_i de l'espèce considérée. En négligeant les termes de pression et de convection, on peut écrire la relation :

$$J_i = - \frac{D_i}{RT} c_i \text{ grad } \eta_i$$

$$= - D_i c_i \left(\text{grad Log } a_i + \frac{z_i F}{RT} \text{grad } \phi\right)$$

$$= - D_i \left(\text{grad } c_i + \frac{z_i F}{RT} c_i \text{grad } \phi + c_i \text{ grad Log } f_i\right)$$

D_i, c_i, z_i, a_i et f_i sont respectivement le coefficient de diffusion, la concentration, la valence électrochimique, l'activité et le coefficient d'activité de l'ion i.

R Constante des gaz parfaits

T Température

ϕ Potentiel électrique

Si on connait les concentrations et les mobilités de toutes les espèces ioniques, on peut prévoir le transport d'une espèce donnée à travers une membrane.

Nous examinerons d'abord les propriétés de gonflement, qui sont liées en partie aux concentrations en ions compensateurs et en électrolyte absorbé, puis la conductivité.

Les propriétés de gonflement permettent de mettre en évidence un certain nombre d'interactions au sein de la membrane.

La concentration en ions compensateurs est une première approche de la densité de charges ionisées.

La concentration en électrolyte absorbé est caractéristique de la "charge nette" (ou ionisation effective), comme d'ailleurs le gonflement.

A l'aide des mesures de conductivité, on peut établir une certaine échelle de mobilité des espèces ionisées.

En utilisant des membranes à ionisation variable porteuses de groupements acides ou bases faibles, nous disposons d'un paramètre supplémentaire pour contrôler la densité de charges ionisées : le degré de neutralisation.

Les groupements carboxyliques peuvent être considérés comme complexants vis à vis de l'ion H^+. Sous la forme hydrogène, les sites ne sont pratiquement pas ionisés; en neutralisant par une base, les mêmes sites s'ionisent de façon notable et élèvent la densité de charge.

Enfin, la nature plus ou moins hydrophile de la matrice peut modifier sensiblement la fixation des ions compensateurs sur les sites en provoquant des changements des interactions entre "matrice-polyions-ions mobiles".

Ces paramètres sont donc caractéristiques de l'ionisation effective des membranes et nous nous efforcerons d'en interpréter les variations à l'aide d'échantillons différents par la nature de la matrice, le taux de greffage, le degré de neutralisation ou l'ion compensateur fixé.

IV - CARACTERISATION DES MEMBRANES

Le choix du réseau de soutien ainsi que du mode de préparation détermine un type particulier de structure qui va influer plus ou moins directement sur les propriétés d'échange d'ions.

Nous avons eu à notre disposition deux types de membranes porteuses de groupements acides acryliques préparées à partir de matériaux très différents. Dans l'un comme dans l'autre cas, il ne s'agit pas de membranes commerciales, mais d'échantillons fabriqués dans un but expérimental.

Il s'agit, d'une part,de membranes de polytétrafluoroéthylène (P.T.F.E.) préparées par Madame BONAMOUR au Laboratoire de Chimie des Radiations dirigé par le Professeur CHAPIRO ([1]).

Les autres membranes étudiées sont fabriquées à partir d'alcool polyvinylique (P.V.A.) par Monsieur WATTIEZ au C.R.I.T.E.R. ([2]).

Pour ces dernières membranes, l'acide acrylique est greffé chimiquement dans une solution homogène de PVA; le pontage est effectué dans une phase ultérieure (8)(9).

Les membranes PTFE sont greffées radiochimiquement sous l'action de rayons ionisants, à partir d'échantillons préparés sous forme de film par découpage d'un bloc de PTFE (6)(7).

IV-1 - Présentation des échantillons

+ Membranes PVA

La caractéristique essentielle de ces membranes réside dans la nature hydrophile de la matrice.En effet, ces membranes seraient solubles dans l'eau sans un certain pontage du matériau postérieur au greffage.

Le fait de n'avoir qu'une seule série d'échantillons ne nous a pas permis de mettre en évidence l'influence du taux de greffage ainsi que du pontage sur ces membranes.

([1]) Laboratoire de Chimie des Radiations du CNRS
92 Bellevue-Meudon.

([2]) Centre de Recherche des Industries Textiles
76 Rouen

+ Membranes PTFE

Afin de mieux comprendre le comportement des différentes séries d'échantillons, il parait utile de faire un bref rappel de la méthode de préparation mise au point par CHAPIRO et Coll. (6).

Cette méthode a permis de greffer dans la masse un acide faible polymérisable, grâce à l'action des rayons ionisants, sur un support hydrophobe ayant une grande inertie chimique.

En modifiant l'intensité d'irradiation, on agit sur la vitesse de la réaction de greffage et il est probable que la disposition et la longueur des chaînes d'acide polyacrylique s'en trouve affectées.

Pour une intensité d'irradiation donnée, on fait varier la dose en modifiant la durée d'exposition au rayonnement; ainsi, il est possible d'obtenir des séries d'échantillons à greffage variable puisque le taux de greffage augmente avec la dose (Fig.I-2).

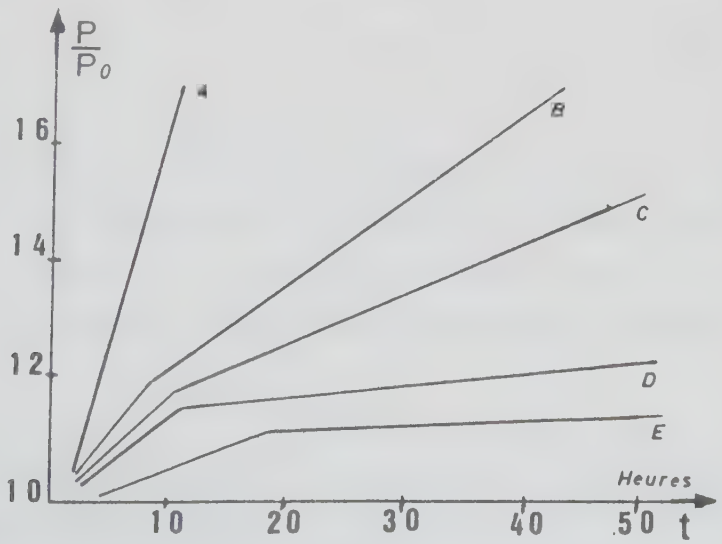


Figure I-2 : Taux de greffage P/P_o en fonction de la durée d'exposition aux intensités d'irradiation (en rads.mn^{-1}) : A=1540 ; B=350 ; C=240 ; D=50 ; E=10 . D'après CHAPIRO et Coll.(7

L'introduction de greffons de plus en plus nombreux provoque un certain déploiement des chaînes de PTFE qui atteint une limite pour un taux de greffage critique; au delà, la vitesse de greffage est modifiée. On peut envisager un glissement irréversible des chaînes pouvant aller jusqu'à leur rupture (7)(10).

Les échantillons étudiés comportent des taux de greffage et des doses différentes; il nous sera donc possible de comprendre les variations de certaines propriétés qui peuvent être liées en partie à la méthode de préparation.

IV-2 - Stabilité des membranes

Pour éliminer les pertes de greffons observées par bonamour sur les membranes PTFE (10), nous avons fait subir, avant tout essai, une série de cycles de travail mécanique par l'alternance de milieux "acide-base" dans HCl 1M et KOH 1M.

Cependant, nous avons remarqué que l'utilisation des membranes, aussi bien PVA que PTFE, comportant des variations des contraintes mécaniques, pouvait entraîner une perte de poids supplémentaire par rupture des liaisons entre la matrice et l'acide polyacrylique, sans qu'il soit possible de déterminer une cinétique de cette perte de poids : des échantillons identiques, ayant subi les mêmes cycles d'opérations, se sont comportés de manière différente.

Il est possible que des ruptures de chaînes dues à la fatigue du matériau et aux contraintes imposées par les variations de gonflement soient la cause de cette désorganisation du matériau greffé.

IV-3 - Caractéristiques techniques des échantillons

Les différentes membranes PVA utilisées proviennent toutes d'un même échantillon qui a été découpé en morceaux standard 5x5 cm. En rapportant la capacité utilisable à la masse de matrice sèche, on trouve des valeurs voisines de Q_p = 1,75 meq / g. (Les essais entrepris au CRITER par BOURDILLON en présence de NaCl ont été effectués sur un échantillon de capacité Q_p = 1,48 meq / g).

Une partie des échantillons PTFE étudiés fait partie d'un lot de petite dimension (1x5 cm), greffé sous l'action d'un rayonnement γ d'intensité 10 rads / mn. Cette série comporte des échantillons dont le taux de greffage varie de 0 à 27 % (Q_p = 0 à 2,6 meq / g).

Le deuxième lot est composé d'échantillons de plus grande dimension (10x10 cm), greffés à l'aide de Rayons X à des taux de greffage de 24 ; 30 ; 34 ; 38 % (Q_p = 2,1 ; 2,4 ; 2,5 ; 2,5 meq / g). Chaque échantillon a été découpé en 4 membranes à la dimension standard (5x5 cm).

Nous étudierons l'influence du taux de greffage plus particulièrement sur le premier lot PTFE et nous effectuerons l'étude à ionisation variable avec les membranes PVA et les membranes PTFE greffées à 34 %

V - TECHNIQUES EXPERIMENTALES

Nous nous sommes largement inspirés des méthodes décrites dans "Ion Exchange Membrane Laboratory Test Manual" de GREGOR (24), des techniques expérimentales rassemblées par HELFFERICH (1), ainsi que de la méthodologie mise au point au laboratoire (5)(25)(26).

V-1 - Conditionnement des membranes

Avant de pouvoir utiliser les échangeurs d'ions, il est nécessaire de les conditionner en leur faisant subir plusieurs cycles de travail "Acide-Base".

Pour éliminer les impuretés pouvant résulter de la technique de greffage (sel de Mohr, chaînons polyacryliques non greffés), nous avons fait subir aux membranes deux lavages de 48 heures chacun à l'aide de KOH 2M puis HCl 2M, ensuite 4 cycles en milieu KOH et HCl 1M.

Ensuite les échantillons ont été rincés à l'eau distillée et mis en équilibre avec les solutions adéquates.

V-2 - Propriétés d'équilibre - Conductivités

V-21 - Obtention des équilibres

A - Membrane à neutralisation complète

Pour obtenir l'équilibre d'une membrane complètement neutralisée avec une solution de l'électrolyte, nous neutralisons la membrane dans un mélange de MCl et d'un large excès de MOH par rapport à la capacité d'échange de la membrane (par exemple pour l'ion K^+ : 80 ml KCl + 20 ml KOH 0,1 M). Le pH final est environ 12

Ensuite la membrane est mise en équilibre dans 100 ml d'une solution de MCl ajustée à pH 10. L'opération est répétée deux fois.

Chaque opération est menée sous agitation douce pendant 24 heures.

B - Membrane à neutralisation partielle ou nulle

En partant de la forme acide, la membrane est partiellement neutralisée par addition de MOH de manière à amener le pH de la solution dans la zone d'acidité voulue.

Ensuite la membrane est mise sous agitation douce pendant 24 heures dans une solution dont le pH est ajusté.En répétant cette opération une seconde fois, nous pouvons considérer que les variations de pH observées alors ne sont dues qu'à la carbonatation des solutions et que la membrane reste en équilibre avec cette solution.

Nous mesurons le pH et nous effectuons aussitôt après toutes les opérations de mesures décrites dans le paragraphe suivant.

V-22 - Détermination des paramètres

A - Mode opératoire

Pour un état d'équilibre donné, nous effectuons une série d'opérations destinées à fournir le plus de renseignements possibles concernant cet état.

Cette suite d'opérations se décompose ainsi :

+ Mesures de conductivités - Dimensions de l'échantillon
+ Pesées picnométriques
+ Pesée de l'échantillon humide
+ Séchage sous vide phosphorique
+ Pesée de l'échantillon sec
+ Elution par l'acide nitrique

A partir de ces mesures, nous pouvons déterminer pour un état de neutralisation donné :

= La conductibilité spécifique
= Le volume et la masse volumique de l'échantillon
= La quantité d'eau de gonflement
= La concentration en électrolyte absorbé
= La concentration en ions compensateurs

B - Techniques de mesures et de dosages
= Volumes et masses volumiques

Le volume d'un échantillon peut être connu directement en mesurant ses trois dimensions. Les mesures de longueur et de largeur sont déterminées à mieux de 1 %.

L'épaisseur est mesurée à l'aide d'un palmer; pour éviter l'écrasement de la membrane, on intercale cette dernière entre deux lamelles de verre calibrées.

En raison de la faible épaisseur des échantillons, l'erreur commise sur l'épaisseur peut être assez importante($\pm$10%).

Par des pesées picnométriques, nous avons un autre moyen de connaître le volume et la masse volumique des membranes.

Le picnomètre (P_o) est étalonné avec de l'eau (P_1); ensuite il est pesé rempli de la solution d'équilibre seule(P_2), puis avec la membrane (P_3). La membrane humide est pesée par ailleurs (M_g). Le volume est alors donné par la relation suivante :

$$V = \frac{(P_2 - P_3 + M_g)(P_1 - P_o)}{P_2 - P_o}$$

Cette technique n'apporte pas une précision supérieure à la méthode précédente.

= Conductibilités spécifiques

La cellule que nous avons utilisé pour les mesures de résistance électrique des membranes est représentée sur la Figure I-3. Les mesures sont effectuées dans le sens longitudinal.

Les résultats concernant les membranes PVA en présence de NaCl ont été effectuées par BOURDILLON au CRITER selon une méthode de substitution. Les mesures sont effectuées dans le sens transversal.

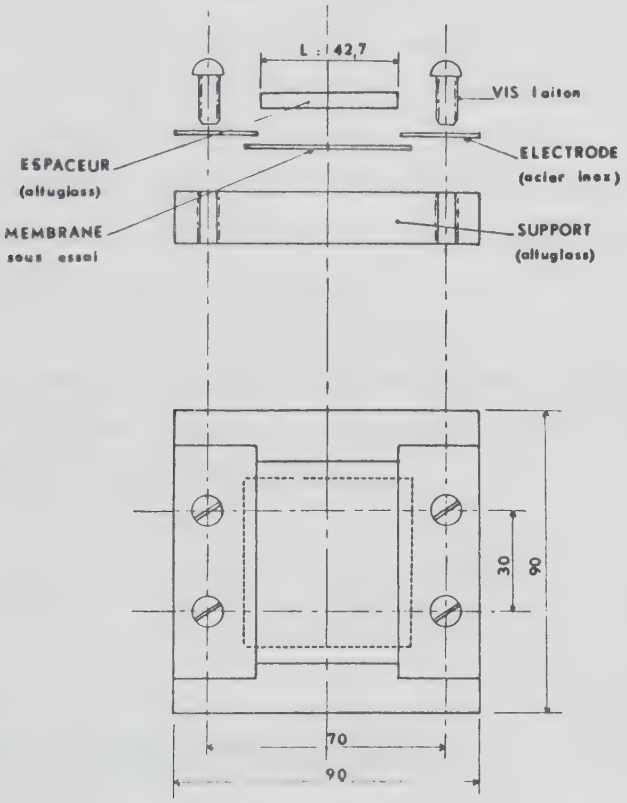


Figure I-3 : Cellule pour la mesure des conductibilités spécifiques des membranes.

Pour faire ces mesures, on réalise le plus rapidement possible la série d'opérations suivante :

- après avoir sorti la membrane de la solution d'équilibre
- on l'essore entre deux feuilles de papier filtre

- on la serre sur le support au moyen des électrodes en acier inoxydable
- on insère l'espaceur en altuglass entre les deux électrodes de manière à couvrir toute la surface de la membrane exposée à l'air
- on serre les quatre vis en butée
- on détermine la résistance qui apparait entre les deux électrodes au moyen d'un conductimètre à pont CD 01 TACUSSEL fonctionnant à la période de 1000 Hertz

On répète cette opération cinq fois. Entre chaque mesure, la membrane est remise en agitation pendant une heure dans la solution d'équilibre. Les écarts autour de la valeur moyenne sont de ±10%

Compte tenu de l'erreur sur l'épaisseur de la membrane, la conductibilité spécifique n'est donc connue qu'avec une précision de ±20%.

Connaissant la longueur de l'espaceur L, la largeur l et l'épaisseur e de la membrane, la conductibilité spécifique $\overline{\chi}$ se définit par :

$$\overline{\chi} = \frac{1}{R} \cdot \frac{L}{l.e}$$

= Teneur en eau de gonflement

La membrane est rapidement essorée entre deux feuilles de papier filtre et introduite dans un pilulier préalablement pesé (P_o); on le bouche immédiatement et on pèse l'ensemble (P_1). La masse de la membrane humide est $M_g = P_1 - P_o$

Le flacon est maintenu pendant 48 heures (8 jours pour les membranes PVA) sous "vide phosphorique" (enceinte à vide contenant un récipient rempli d'anhydride phosphorique P_2O_5); le pilulier est rebouché à la sortie du dessicateur, puis pesé de nouveau (P_2); la masse de la membrane sèche est $M_s = P_2 - P_o$

On peut définir ainsi la teneur en eau de gonflement :

$$\bar{m}_{H_2O} = \frac{M_g - M_s}{M_s} = \frac{M_{H_2O}}{M_s}$$

= Concentration en ions compensateurs et en électrolyte absorbé

L'échantillon est ensuite introduit dans un flacon bouché contenant 50 ml d'une solution d'acide nitrique titré exempt de chlorures.

Après 48 heures d'agitation douce, on dose l'acidité résiduelle sur une prise d'essai de 20 ml par une solution de KOH 0,1 M.

La quantité d'acide consommée est numériquement égale au nombre de sites primitivement salifiés Q_c

A degré de neutralisation partiel, le nombre de sites salifiés Q_c n'est égal qu'à une certaine proportion du nombre de sites Q_R :

$$Q_c = \bar{x}.Q_R$$

Pour les partages entre les ions K^+ et Ca^{++}, la capacité totale d'échange est déterminée comme ci-dessus; la quantité d'ions Ca^{++} éluée est dosée sur une prise d'essai de 20 ml par une solution d'EDTA 0,01M.

Pour connaître la quantité de chlorures contenue dans la solution acide d'élution, donc au départ dans la membrane, nous effectuons des dosages potentiométriques par étalonnage.

Nous constituons la pile suivante :

Ag/AgCl | *Solution à doser* | Jonction de verre | *Solution de référence* | AgCl/Ag

Nous traçons une courbe d'étalonnage en utilisant une série de solutions aussi proches que possible des solutions à doser par leur composition (solutions de KCl dans HNO_3 4.10^{-2} M comprises entre 2.10^{-5}M et 2.10^{-3}M).

La jonction utilisée est décrite par MALMSTADT (27). Elle est en verre microfissuré, ce qui assure une diffusion négligeable d'électrolyte entre les deux solutions qu'elle relie électriquement.

La pile ainsi constituée prend un potentiel stable à mieux de 0,05 mV au bout de 20 à 30 minutes

Le système potentiométrique utilisé est constitué d'un millivoltmètre différentiel à haute impédance d'entrée relié à une calculatrice par l'intermédiaire d'un système d'acquisition de données.

Nous avons imposé au système de ne délivrer de valeurs que lorsque la stabilité de mesure atteint ±0,02 mV pendant un intervalle de temps égal à 10 minutes.

CHAPITRE II

CHAPITRE II

INTRODUCTION

I - GENERALITES

II - RESULTATS EXPERIMENTAUX - DISCUSSION

II-1 - Influence de la force ionique de la solution d'équilibre

II-2 - Influence du taux de greffage

II-3 - Influence du degré de neutralisation et de la nature de la matrice

II-31-Résultats

II-32-Discussion

CONCLUSION

INTRODUCTION

Les propriétés de gonflement d'un échangeur d'ions sont en général caractéristiques des interactions existant au sein du matériau : affinité du support pour le solvant, ionisation des sites, ...,

L'équilibre de gonflement est également lié aux variations de sélectivité envers les différents ions alcalins et alcalinoterreux.

Les membranes que nous avons étudiées présentant des particularités de gonflement, nous avons mis en oeuvre un certain nombre de paramètres afin de mieux expliciter ces diverses interactions.

Les interactions relatives à la densité de charge nous intéressant plus particulièrement, dans un premier temps, nous examinerons l'influence du taux de greffage (nombre de sites carboxyliques fixés sur le support PTFE) sur la teneur en eau de gonflement.

Ensuite, avec des membranes PVA et PTFE, nous étudierons l'influence de la force ionique, du nombre de sites neutralisés, de la nature de l'ion compensateur fixé et des interactions de la matrice avec le solvant.

I - GENERALITES

Les échangeurs d'ions constitués d'une matrice élastique ont la propriété d'absorber du solvant. Cette absorption est habituellement accompagnée d'une expansion du matériau ou "gonflement".

Ce phénomène peut être regardé comme une tendance à la solubilisation de l'échangeur d'ions.

Pour empêcher cette solubilisation, il existe dans l'échangeur d'ions des interactions limitant le gonflement. Ainsi, il s'établit un équilibre entre les forces de cohésion et les forces d'expansion.

On peut prendre en considération trois types d'interactions qui assurent principalement le maintien de cet équilibre.

Premièrement, les ions fixes et les ions mobiles ont tendance à s'entourer d'une zone d'hydratation.

En raison des différences de concentration existant entre les milieux internes et externes, le liquide interstitiel tend à se diluer de lui-même. On peut l'expliquer comme un effet de l'énergie libre de mélange.

On trouve un troisième type d'interactions qui comprend les interactions électrostatiques entre groupements ioniques voisins.

Un certain nombre de facteurs vont influer sur la nature et la grandeur de ces interactions :

- Taux de pontage (28)(29)
- Capacité d'échange (30)
- Nature de l'ion compensateur (28)(29)(31)
- Formation de paires d'ions ou associations(13 à 17)(32)
- Force ionique de la solution d'électrolyte (31)(33)
- Nature de la matrice (12)

Donc, il paraît intéressant de discuter la répartition des interactions assurant l'équilibre de gonflement, d'autant plus que ce paramètre permet de définir les concentrations des différentes espèces ionisées dans l'échangeur d'ions.

Le gonflement sert à définir l'état de référence indispensable pour déterminer la densité de charges ionisées par rapport à l'eau de gonflement ou au volume de l'échangeur gonflé.

- Définitions

Des deux états de référence cités, la teneur en eau de gonflement est utilisée dans le cas de modèles où l'on ne s'occupe que du liquide interstitiel, le volume de l'échangeur gonflé, dans le cas de modèles considérant le membranate gonflé.

L'état de référence choisi et les diverses grandeurs conditionnant l'équilibre ne sont pas indépendants; il est donc primordial que les paramètres de gonflement soient bien définis pour chaque condition expérimentale rencontrée.

La teneur en eau de gonflement ($\bar{m}_{H_2O}$) est exprimée en masse d'eau de gonflement (M_{H_2O}) par rapport à la masse sèche de la membrane (M_s) :

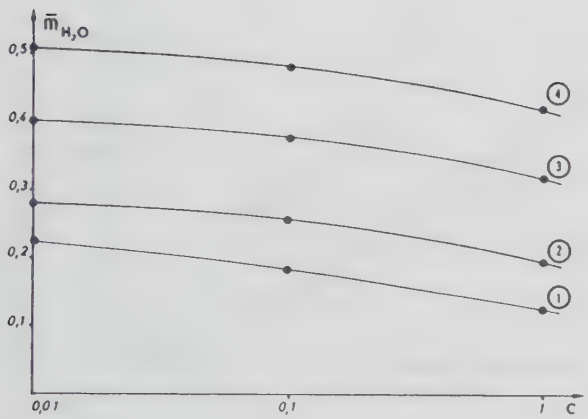
$$\bar{m}_{H_2O} = \frac{M_{H_2O}}{M_s}$$

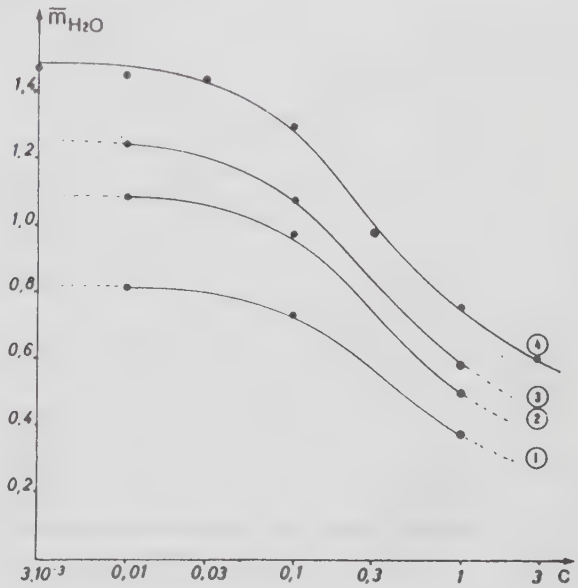
Le volume de l'échangeur gonflé (V) peut être déterminé à l'aide de mesures picnométriques ou par mesure directe des trois dimensions.

II - RESULTATS EXPERIMENTAUX - DISCUSSIONS

II-1 - Influence de la force ionique de la solution d'équilibre

Sur les Figures II-1 et II-2, nous avons représenté la variation de la teneur en eau en fonction de la force ionique de la solution d'électrolyte d'équilibre pour différents degrés de neutralisation $\bar{x}$.





Teneur en eau de gonflement en fonction de la concentration de la solution d'équilibre.

Fig.II-1 : PTFE - KCl
-1- $\bar{x}$ = 0,25 -2- $\bar{x}$ = 0,45
-3- $\bar{x}$ = 0,75 -4- $\bar{x}$ = 1,0

Fig.II-2 : PVA - NaCl
-1- $\bar{x}$ = 0,25 -2- $\bar{x}$ = 0,5
-3- $\bar{x}$ = 0,75 -4- $\bar{x}$ = 1,0

La teneur en eau diminue avec l'augmentation de la force ionique. En effet, pour des forces ioniques élevées, la pénétration d'électrolyte est plus importante, d'où un "effet d'écran".

La conséquence en est une diminution des répulsions électrostatiques et de ce fait un gonflement moindre (21)(22).

Il faut noter qu'en raison de leur faible pontage, cet effet est fortement accentué pour les membranes PVA.

II-2 - Influence du taux de greffage (Tableau II-1)

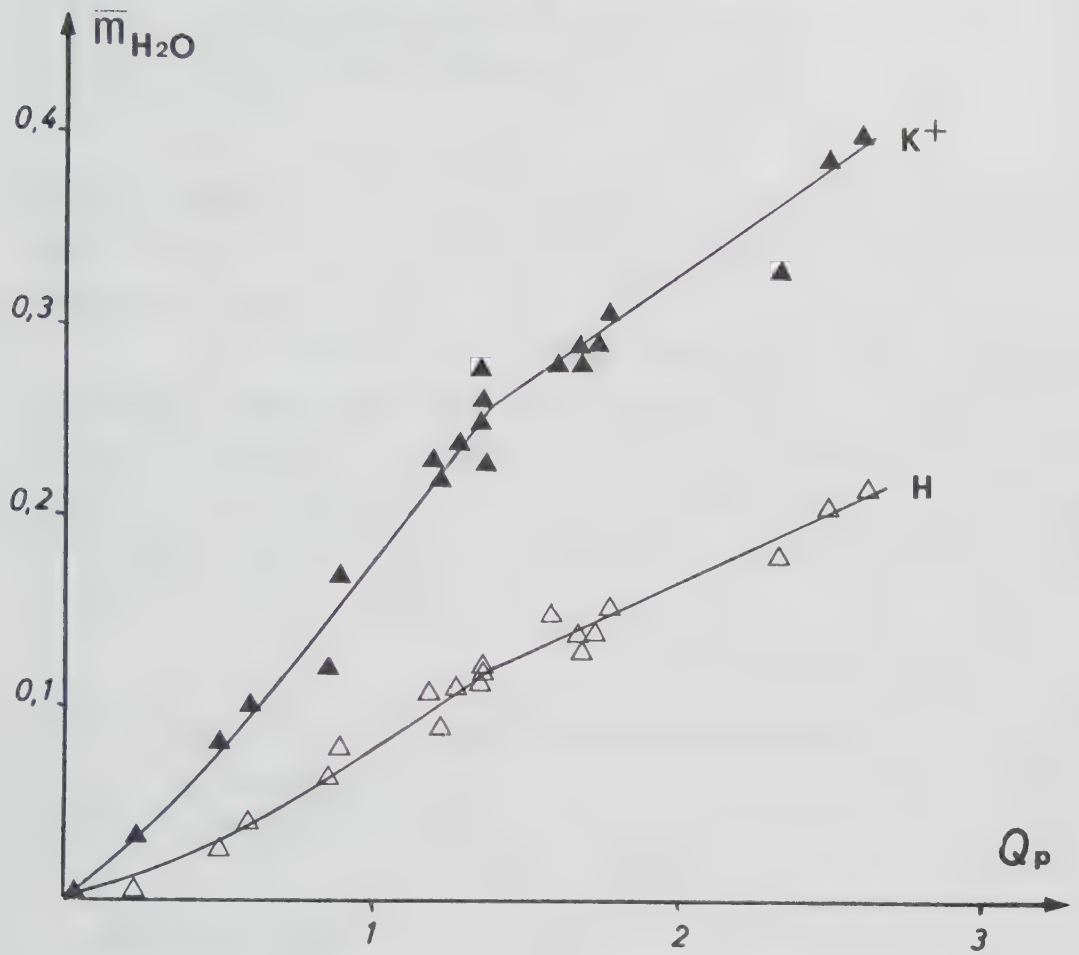


Figure II-3 : Teneur en eau de gonflement en fonction de la capacité en masse Q_p pour des membranes sous forme acide (△) et sous forme salifiée (K^+) (▲)

Les courbes de la Figure II-3, représentant la variation de la teneur en eau de gonflement en fonction de la capacité en masse Q_p (meq / g de matrice) pour des échantillons PTFE, sous forme acide et sous forme salifiée par KCl 0,1M, permettent de faire plusieurs remarques :

- La teneur en eau de gonflement sous forme acide augmente avec la capacité de façon relativement importante. L'augmentation du nombre de greffons à l'intérieur du PTFE permet une pénétration plus aisée du solvant.

- Sous forme salifiée (KCl 0,1M), l'ionisation des sites provoque une augmentation du gonflement; les valeurs de la teneur en eau sont environ deux fois plus élevées que sous forme acide.

- La teneur en eau augmente avec la capacité en masse Q_p, mais elle n'y est pas proportionnelle pour l'ensemble des échantillons.

En effet, les courbes présentent un changement de pente pour une capacité correspondant au taux de greffage critique déjà signalé à propos de la modification de la vitesse de greffage (7). Il semble donc que ce seuil critique traduise une modification brutale du module d'élasticité du PTFE greffé.

II-3 - Influence du degré de neutralisation et de la nature de la matrice

II-31 - Résultats

- Membranes PTFE

La variation de la teneur en eau de gonflement en fonction du degré de neutralisation pour les membranes PTFE équilibrées dans des solutions de KCl mérite un examen particulier car il existe un minimum de gonflement au voisinage de $\bar{x} = 0,2$ (Fig.II-4).

Nous dissocierons l'étude de ces résultats en deux domaines distincts :

1- en début de neutralisation ($\bar{x} < 0,3$), nous analyserons l'existence du minimum de gonflement,

2- pour $\bar{x} > 0,3$, nous examinerons l'allure de la variation de gonflement dans la partie linéaire des courbes,

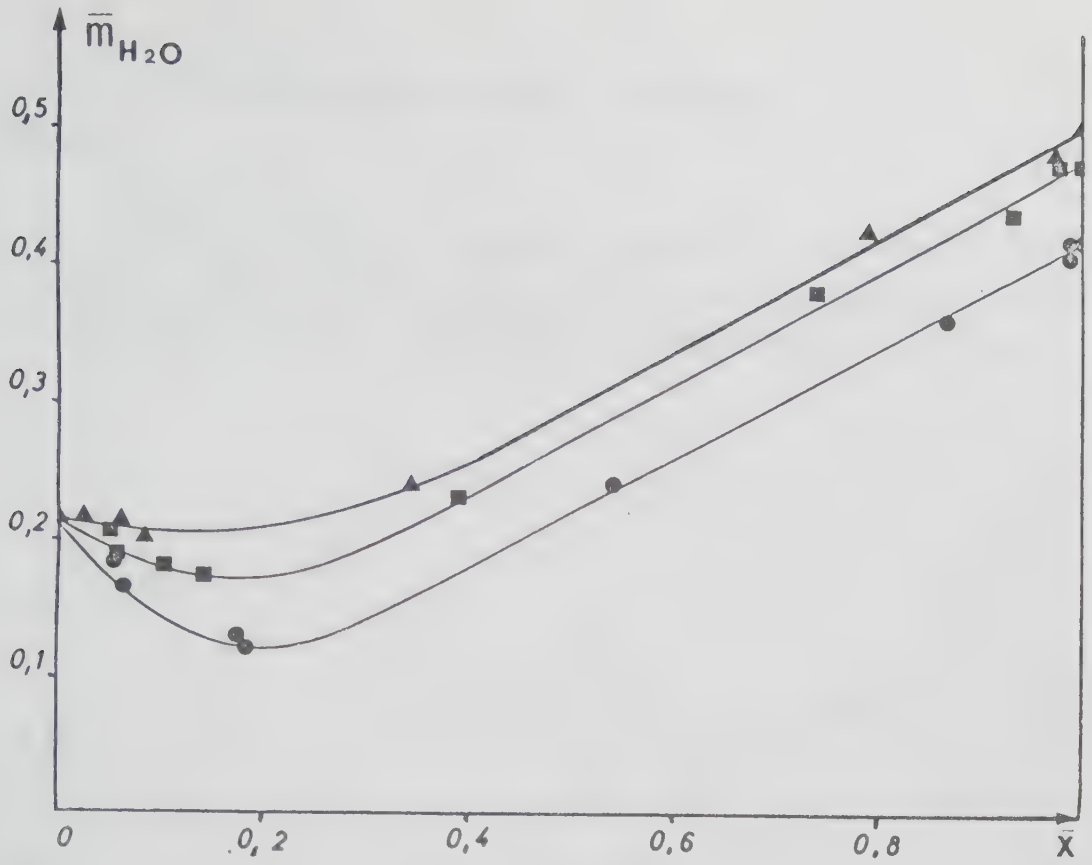


Figure II-4 :-PTFE- Teneur en eau de gonflement $\bar{m}_{H_2O}$ en fonction du degré de neutralisation. Concentrations en KCl :
(●) KCl 1M ; (■) KCl 0,1M ; (▲) KCl 0,01M

- Membranes PVA

Nous avons étudié le gonflement des membranes PVA en présence de solutions de KCl; les mesures concernant ces membranes, équilibrées dans des solutions de NaCl, ont été effectuées par BOURDILLON au CRITER.

L'analyse des courbes de la Figure II-5 nous permet de formuler les remarques suivantes :

1- l'augmentation du gonflement en fonction du degré de neutralisation conduit à des valeurs très élevées,

2- il n'existe pas de minimum de gonflement pour ces membranes,

3- en présence de KCl, on peut observer une inflexion des courbes en début de neutralisation et une inversion de gonflement entre KCl et NaCl après la demi-neutralisation.

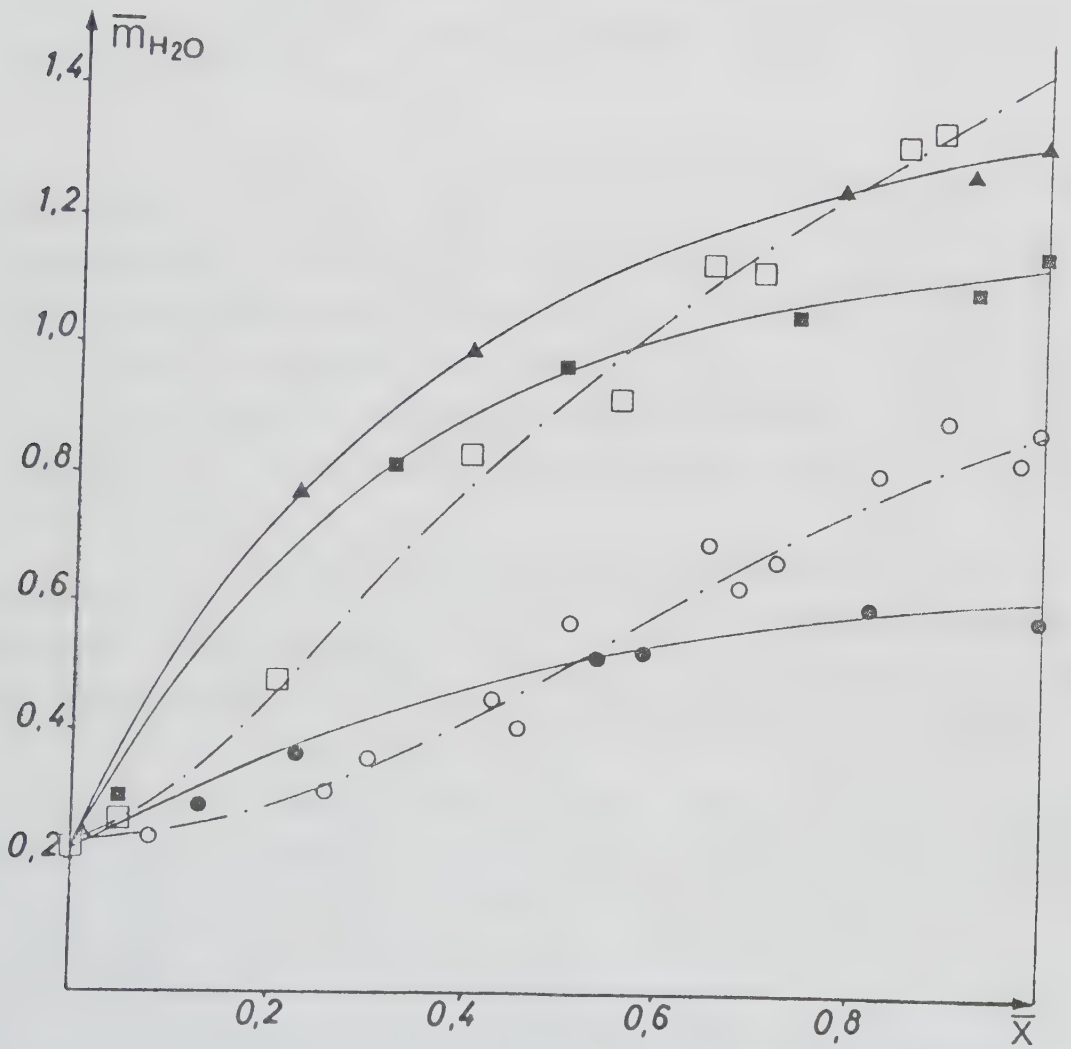


Figure II-5 :-PVA- Teneur en eau de gonflement $\overline{m}_{H_2O}$ en fonction du degré de neutralisation.

Concentrations en NaCl : (—●—)NaCl 1M; (—■—)NaCl 0,1M (—▲—)NaCl 0,01M

Concentrations en KCl : (—·-○-·—)KCl 1M; (—·-□-·—)KCl 0,1M

II-32 - Discussion

- Membranes PTFE

1- $\bar{x} < 0,3$

On observe d'abord en début de neutralisation une décroissance de la teneur en eau de gonflement d'autant plus importante que la force ionique de la solution d'électrolyte d'équilibre est plus grande.

Après passage par un minimum pour $\bar{x} \sim 0,2$, la teneur en eau de gonflement augmente normalement avec le degré de neutralisation.

A neutralisation presque nulle, la répartition des espèces chimiques dans la membrane se caractérise par une concentration en ions H^+ libres assez importante (le pH de la solution est acide et celle-ci peut pénétrer aisément dans la membrane en raison de l'équilibre thermodynamique d'échange et de l'équilibre de DONNAN). D'autre part, le nombre de sites dissociés par échange avec l'ion K^+ est encore faible.

En neutralisant, la concentration en ions H^+ en excès dans la solution, et de ce fait dans la membrane, diminue très rapidement; d'autre part, le nombre plus élevé de sites salifiés par l'ion K^+ n'est plus négligeable.

L'influence de ces deux facteurs joue certainement un rôle important sur les interactions tendant à modifier l'équilibre de gonflement.

2- $\bar{x} > 0,3$

Pour ces valeurs du degré de neutralisation, l'augmentation de la teneur en eau de gonflement est proportionnelle au degré de neutralisation.

La pente constante des courbes, quelque soit la force ionique, indique une quantité de 10 moles d'eau par site R^-K^+. Cette valeur est sensiblement égale à la teneur en eau par site calculée pour les échantillons PTFE à greffage variable.

L'augmentation de la force ionique provoque cependant une diminution relative de la teneur en eau globale qui peut être attribuée aux effets d'écran, accentués aux forces ioniques élevées.

- Membranes PVA

Ces membranes présentent une très importante augmentation de la teneur en eau de gonflement en fonction du degré de neutralisation, attribuable en partie à une faible réticulation du réseau, lui-même très hydrophile.

En fin de neutralisation, on constate une diminution de la pente des courbes de gonflement. Il est probable que la très forte augmentation du gonflement au cours de la neutralisation étire au maximum le réseau macromoléculaire.

Ce phénomène serait analogue à ce que l'on observe lors des études de viscosité des polyélectrolytes.

L'allure différente des courbes de gonflement pour KCl et NaCl, comportant en particulier une inversion du gonflement à la demi-neutralisation, a déjà été constatée par GREGOR et Coll. (34). BRAUD et Coll. (12) ont également observé cette allure de courbe sur des résines échangeuses d'ions acryliques et méthacryliques (Fig.II-6 et II-7).

- Etude comparative des membranes PVA et PTFE

Les deux membranes que nous avons étudiées se différencient essentiellement par la nature de la matrice support des groupements acides acryliques.

Le PTFE possède une cristallinité notable et les mailles en ont été écartées lors de la réaction de greffage. Ainsi, la cohésion du réseau cristallin, qui peut être assimilée à un pontage, est suffisament importante pour limiter assez fortement le gonflement.

Par ailleurs, la nature hydrophobe du PTFE contribue à limiter l'absorption d'eau.

Au contraire pour les membranes PVA, il s'agit d'un polymère soluble, ponté pour éviter la dissolution des membranes.

Ce comportement hydrophile du PVA contribue de lui-même à faciliter une grande augmentation de la teneur en eau de gonflement.

La nature différente des matrices des membranes PVA et PTFE va nous permettre d'interpréter les variations de la teneur en eau de gonflement en fonction du degré de neutralisation.

Avant d'aborder cette discussion, nous rappellerons que l'existence d'un minimum de gonflement a également été observée et étudiée par BRAUD et Coll. (12) sur une résine échangeuse d'ions acrylique (Fig.II-7).

Cette résine porte les mêmes groupements ioniques que les membranes étudiées par nous-mêmes.

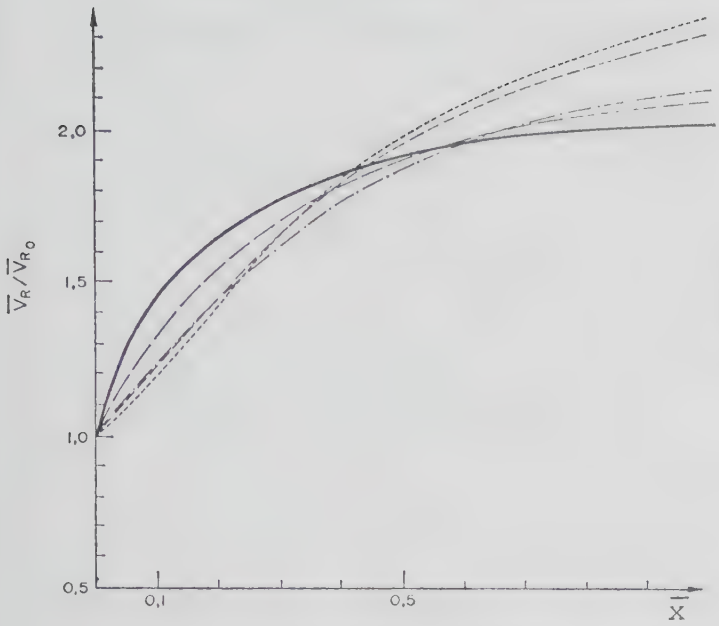


Figure II-6 : Résine méthacrylique.

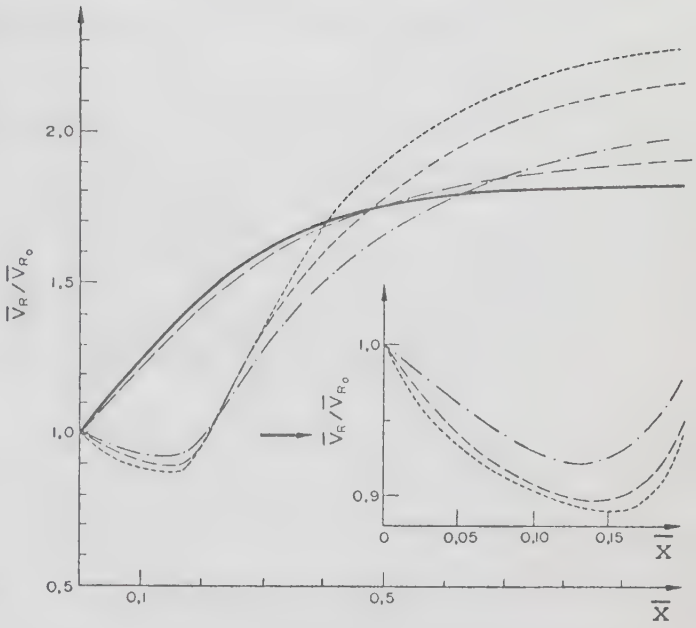


Figure II-7 : Résine acrylique.

Variation du volume de la phase résine $\bar{V}_R$ en fonction du degré de neutralisation pour la série de ions alcalins : Li^+ ——— ; Na^+ — — — ; K^+ —·—·— ; Rb^+ — — — — ; Cs^+ --------.
D'après BRAUD et Coll. (12).

En ce qui concerne les membranes PTFE, il ne semble pas que la formation de liaisons hydrogènes puissent expliquer de manière satisfaisante l'existence d'un minimum de gonflement.

En effet, les travaux de MANDEL et STADHOUDER (35) sur les acides polyacryliques et polyméthacryliques font admettre que l'importance des liaisons hydrogènes serait négligeable à côté des autres interactions agissant sur la conformation de ces polyélectrolytes.

En suivant les conclusions de BRAUD, la modification de gonflement serait due essentiellement à un réarrangement de la structure de l'eau au voisinage de la matrice, lié à la nature de l'ion compensateur.

D'après le modèle de FRANCK et WEN (36), on peut considérer trois zones d'hydratation autour des cations (Fig.II-8-a). Dans la zone A, l'eau est fortement structurée

et liée au cation; la zone B est le siège d'interactions faibles; la zone C comprend l'eau sous ses formes normales.

Selon la grosseur de l'ion, la zone A est plus ou moins importante et est décroissante pour la série des ions alcalins dans l'ordre Li^+, Na^+, K^+, Rb^+, Cs^+.

On considère que les ions K^+, Rb^+ et Cs^+ modifient moins la structure de l'eau que les ions Li^+ et Na^+ qui, au contraire, la renforcent dans leur voisinage par liaison "ions-dipôles".

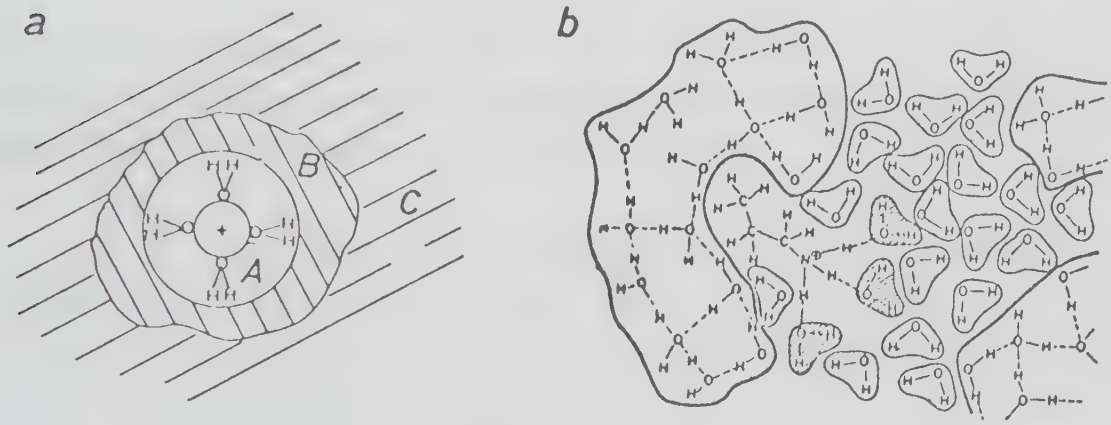


Figure II-8 : a- hydratation des cations d'après FRANCK et WEN (36)
b- hydratation hydrophobe de l'ion N-propylammonium

Au sein des membranes PTFE, la nature hydrophobe de ce matériau tend à organiser l'eau en ilôts (Fig.II-8-b) (37). La neutralisation des groupements carboxyliques oblige les ions K^+ à s'approcher des sites.

Cela a pour effet de modifier la structure de l'eau au voisinage de la matrice et de renforcer les interactions hydrophobes. Ce mécanisme a été décrit par FENYO dans une étude sur les polyélectrolytes hydrophobes (38).

Ces interactions sont suffisament fortes pour provoquer une contraction du matériau tant que les répulsions électrostatiques dues à l'ionisation des sites ne sont pas assez élevées.

Pour les membranes PVA, la différence observée entre le gonflement constaté en présence de KCl et NaCl semble répondre à un processus analogue mettant en jeu l'hydratation des ions.

La présence d'ions Na^+ ne modifie pas l'eau structurée autour des motifs hydrophobes et le principal facteur de gonflement est l'ionisation des sites.

Des zones hydrophobes de moindre importance et la présence des fonctions "alcool" très hydrophiles seraient à l'origine d'un phénomène plus discret pour les membranes PVA que pour les membranes PTFE.

Il semble donc que l'existence d'un minimum de gonflement pour les membranes PTFE a pour origine un accroissement des interactions hydrophobes liées à la nature de la matrice.

Dans ce cas, comme pour les résines carboxyliques étudiées par BRAUD et Coll. (12)(copolymères d'acide acrylique, d'isoprène et de divinylbenzène), *la matrice comporte des groupements nettement hydrophobes.*

Il semble que la juxtaposition des groupements hydrophiles, constitués par l'acide acrylique, et de ces groupements hydrophobes soit favorable à un renforcement des interactions hydrophobes.

Au contraire, dans le cas d'une matrice plus hydrophile, telle que le PVA, l'affinité propre de la matrice pour le solvant masque le phénomène par une plus grande facilité d'absorption du solvant et par une inhibition des interactions dues à des ions tels que l'ion K^+, dont les effets ne donnent plus qu'une variation relative en début de neutralisation.

CONCLUSION

En plus des propriétés de gonflement habituelles aux échangeurs d'ions, l'étude que nous avons menée sur la teneur en eau de gonflement de membranes carboxyliques nous a permis de mettre en évidence des interactions particulières à ce type de matériau.

La série d'échantillons PTFE à greffage variable *nous a montré que la teneur en eau de gonflement est pratiquement proportionnelle au taux de greffage, tant que la réaction de greffage n'a pas trop modifié la structure du* PTFE.

Sur les membranes PTFE à ionisation variable, *en faisant varier le degré de neutralisation* $\bar{x}$, *nous avons fait apparaître l'existence d'un minimum de gonflement en présence de l'ion* K^+ *vers* $\bar{x} = 0,2$.

Aux degrés de neutralisation plus élevés, comme pour les échantillons à greffage variable, la teneur en eau de gonflement est proportionnelle au nombre de sites salifiés par l'ion K^+.

Pour les membranes PVA, *une étude du gonflement, menée pour l'ion* Na^+ *et l'ion* K^+, *nous a permis de distinguer une différence de comportement entre ces deux ions.*

En début de neutralisation, les résultats ont montré une inversion du gonflemnt avec l'ion K^+; *avec l'ion* Na^+ *l'augmentation de la teneur en eau est monotone et supèrieure à celle de l'ion* K^+.

En fin de neutralisation, nous avons observé des valeurs de la teneur en eau plus grandes avec l'ion K^+ *qu'avec l'ion* Na^+, *faisant apparaître ainsi une inversion de gonflement entre ces deux ions vers* $\bar{x} = 0,5$.

Grâce à l'étude comparée de ces différents types de membranes, nous avons pu mettre en évidence des interactions liées à la nature de la matrice de ces membranes.

La nature hydrophobe du PTFE *provoque un renforcement des interactions hydrophobes, en début de neutralisation, pour des ions modifiant assez peu la structure de l'eau, comme l'ion* K^+.

La nature très hydrophile des membranes PVA *masque en partie l'apparition de ces phénomènes, sans toutefois les supprimer complètement.*

Ces interactions hydrophobes devant sans doute provoquer des modifications dans le milieu, nous allons examiner de façon particulièrement attentive les variations des autres propriétés d'équilibre de ces membranes aux degrés de neutralisation correspondant au renforcement de ces interactions.

Tableau II-1

Membranes PTFE - Greffage variable

KCl 0,1 M $\bar{x} = 1$

0	1	2	3	4	5	6	7
N°	Q_p	M_{s_o}	M_s	M_g	M_{H_2O}	$\bar{m}_{H_2O}$	V
21	0,02	0,1135	0,1136	0,1136	/	/	$0,05_2$
22	0,18	0,1110	0,1122	0,1159	0,004	0,03	$0,05_4$
23	0,51	0,1050	0,1073	0,1163	0,009	0,08	$0,05_8$
24	0,60	0,1218	0,1251	0,1378	0,013	0,10	$0,06_5$
25	0,85	0,1059	0,1112	0,1251	0,014	0,12	$0,06_5$
26	0,89	0,1084	0,1131	0,1320	0,019	0,17	$0,07_1$
36	1,19	0,1226	0,1299	0,1599	0,030	0,23	$0,08_4$
30	1,22	0,1063	0,1135	0,1381	0,025	0,22	$0,07_4$
28	1,27	0,1103	0,1179	0,1461	0,028	0,24	$0,07_5$
29	1,35	0,1214	0,1295	0,1620	0,033	0,25	$0,08_4$
27	1,36	0,1195	0,1301	0,1604	0,030	0,23	$0,08_2$
31	1,37	0,1302	0,1396	0,1784	0,039	0,28	$0,09_2$
32	1,38	0,1155	0,1253	0,1578	0,033	0,26	$0,08_6$
37	1,60	0,1141	0,1256	0,1610	0,035	0,28	$0,08_6$
34	1,67	0,1258	0,1360	0,1755	0,040	0,29	$0,09_2$
35	1,68	0,1127	0,1230	0,1575	0,035	0,28	$0,08_4$
33	1,73	0,1182	0,1288	0,1659	0,037	0,29	$0,08_6$
38	1,78	0,1283	0,1407	0,1838	0,043	0,31	$0,10_5$
39	2,34	0,1334	0,1513	0,2017	0,050	0,33	$0,10_8$
40	2,50	0,1343	0,1492	0,2078	0,059	0,39	$0,11_1$
41	2,61	0,1309	0,1456	0,2033	0,058	0,40	$0,10_9$

Q_p Capacité en masse (m.eq / gramme de matrice)

M_{s_o} Masse de la matrice (g)

M_s Masse de la membrane sèche

M_g Masse de la membrane humide

M_{H_2O} Masse d'eau de gonflement

$\bar{m}_{H_2O}$ Teneur en eau de gonflement (g / g.de membrane sèche)

V Volume de la membrane (cm^3)

Tableau II-2

Membranes PTFE - Ionisation variable

KCl M — ld2

$\bar{x}$	0,05	0,14	0,17	0,18	0,55	0,87	0,99	0,99	1,00
M_s	0,3316	0,3325	0,3334	0,3340	0,3457	0,3593	0,3617	0,3619	0,3603
M_g	0,3958	0,3890	0,3753	0,3750	0,4273	0,4895	0,5135	0,5101	0,5102
M_{H_2O}	0,064	0,057	0,042	0,041	0,082	0,130	0,152	0,148	0,150
$\bar{m}_{H_2O}$	0,19	0,17	0,13	0,12	0,24	0,36	0,42	0,41	0,42

KCl 0,1 M — ld3

$\bar{x}$	0,05	0,05	0,11	0,14	0,39	0,73	0,93	0,98	1,00
M_s	0,3367	0,3384	0,3403	0,3419	0,3504	0,3630	0,3703	0,3721	0,3714
M_g	0,4066	0,4048	0,4009	0,4015	0,4314	0,5038	0,5351	0,5496	0,5490
M_{H_2O}	0,070	0,066	0,061	0,060	0,081	0,141	0,165	0,178	0,178
$\bar{m}_{H_2O}$	0,21	0,19	0,18	0,17	0,23	0,39	0,44	0,48	0,48

KCl 0,01 M — ld4

$\bar{x}$	0,00	0,02	0,06	0,08	0,34	0,60	0,79	0,97	1,00
M_s	0,3211	0,3222	0,3236	0,3249	0,3342	0,3428	0,3515	0,3577	0,3574
M_g	0,3875	0,3914	0,3905	0,3894	0,4140	0,4607	0,5042	0,5305	0,3552
M_{H_2O}	0,066	0,069	0,067	0,064	0,080	0,118	0,153	0,173	0,178
$\bar{m}_{H_2O}$	0,21	0,21	0,21	0,20	0,24	0,34	0,43	0,48	0,50

Tableau II-3

Membranes PVA - Ionisation variable

KCl 1 M

$\bar{x}$	0,01	0,07	0,31	0,43	0,51	0,72	0,83	0,98	1
M_s	0,7917	0,4261	0,4690	0,4727	0,8382	0,7224	0,8562	0,4893	0,4513
M_{H_2O}	0,1701	0,1021	0,1745	0,2230	0,4951	0,5077	0,6867	0,3973	0,3952
m_{H_2O}	0,22	0,24	0,37	0,47	0,59	0,70	0,80	0,81	0,88

KCl 0,1 M

$\bar{x}$	0	0,05	0,13	0,20	0,40	0,53	0,71	0,85	0,89
M_s	0,6907	0,8121	0,4637	0,8208	0,4719	0,5854	0,7217	0,4471	0,8596
M_{H_2O}	0,1554	0,2041	0,1623	0,4146	0,4077	0,5389	0,8195	0,6143	1,1774
$\bar{m}_{H_2O}$	0,23	0,26	0,35	0,49	0,85	0,91	1,12	1,33	1,35

Tableau II-4

Membranes PVA - Ionisation variable

NaCl 1 M

$\bar{x}$	0,05	0,12	0,23	0,38	0,53	0,58	0,82	1	
M_s	0,6397	0,6548	0,6668	0,8365	0,6449	0,9213	0,8620	0,7088	
M_{H_2O}	0,1353	0,1850	0,2438	0,3275	0,3371	0,4893	0,5142	0,3975	
$\bar{m}_{H_2O}$	0,21	0,28	0,37	0,39	0,52	0,53	0,60	0,56	

NaCl 0,1 M

$\bar{x}$	0,005	0,01	0,08	0,33	0,50	0,73	0,80	0,93	1
M_s	0,6777	0,8295	0,8428	0,9128	0,8486	0,8907	0,8375	0,6893	0,8307
M_{H_2O}	0,1243	0,1318	0,2404	0,7556	0,8565	0,9499	0,8413	0,7564	0,9609
$\bar{m}_{H_2O}$	0,18	0,16	0,29	0,83	0,98	1,07	1,00	1,10	1,16

NaCl 0,01 M

$\bar{x}$	0,01	0,03	0,23	0,40	0,42	0,78	0,92	1	
M_s	0,8161	0,6508	0,8242	0,8395	0,8967	0,6912	0,6605	0,6571	
M_{H_2O}	0,1878	0,1620	0,6361	0,8333	0,9997	0,8238	0,8459	0,8743	
$\bar{m}_{H_2O}$	0,23	0,25	0,77	0,99	0,89	1,24	1,28	1,33	

CHAPITRE III

CHAPITRE III

INTRODUCTION

lere Partie - Concentration en ions compensateurs

I - GENERALITES

I-1 - Définitions

I-2 - Echange d'ions

I-21-Cas général

I-22-Echange M^{z+}/H^{+} - Ionisation variable

I-3 - Densité de charge

II- RESULTATS - DISCUSSION

II-1 - Influence du taux de greffage

II-11-Relation entre capacité d'échange et taux de greffage

II-12-Molalité et molarité

II-2 - Expressions de la concentration à ionisation variable

II-21-Relation entre le nombre de sites salifiés, la force ionique et le pH de la solution d'équilibre

II-22-Influence du degré de neutralisation sur la molalité et la molarité

2ème Partie - Concentration en électrolyte absorbé - Exclusion d'ions

I - GENERALITES

I -1 - Diffusion de DONNAN

I -2 - Expression mathématique de l'équilibre de DONNAN

I -3 - Concentration en électrolyte absorbé

I-31-Concentration de la solution d'électrolyte d'équilibre

I-32-Densité de charge

I-33-Coefficient de déviation

II- RESULTATS - DISCUSSION

II-1 - Influence du taux de greffage

II-2 - Influence de la force ionique

II-3 - Influence du degré de neutralisation

II-4 - Discussion sur le coefficient de déviation

CONCLUSION

INTRODUCTION

Après avoir étudié l'absorption de solvant dans la membrane et les modifications de structure qui l'accompagnent, nous allons examiner la répartition des différentes espèces qui est déterminée par l'affinité particulière du milieu pour chacune des espèces ioniques.

La présence d'ions compensateurs dans la membrane va imposer pour des conditions données une certaine valeur de la densité de charge et, en accord avec la loi de DONNAN, l'absorption d'électrolyte va être contrôlée par l'état d'ionisation du milieu.

A l'aide des lois concernant les équilibres entre la membrane et la solution d'électrolyte externe, nous allons rappeler les paramètres influant sur l'échange d'ions et sur l'absorption d'électrolyte.

Nous examinerons plus particulièrement les facteurs permettant de faire varier la densité de charge, ainsi nous serons amenés à présenter et à discuter des résultats en tenant compte du taux de greffage, de la nature de la matrice, du pH et de la force ionique de la solution de l'électrolyte d'équilibre.

1ère Partie - CONCENTRATION EN IONS COMPENSATEURS

I - GENERALITES

I-1 - Définitions

La densité de charge est une manifestation du nombre de sites chargés dans l'échangeur d'ions. Cette quantité de charges fixes définit le nombre d'ions compensateurs pouvant être échangés, c'est à dire la capacité d'échange utilisable Q_R (capacité de l'échantillon).

La capacité en masse Q_p, couramment utilisée pour définir un échangeur d'ions, a surtout un intérêt comparatif vis à vis d'autres échantillons (capacité d'échange rapportée à 1 g de matrice).

En fait, elle ne correspond pas, en général, au nombre de sites susceptibles de participer à l'échange d'ions (capacité théorique d'échange).

Soit pour des raisons d'accessibilité (pores trop étroits ou occlus, encombrement stérique des sites), soit à cause d'impuretés empoisonnant les sites, la capacité utilisable est inférieure à la capacité théorique.

Ce phénomène est d'autant plus marqué que la répartition des sites est plus irrégulière et que le matériau manque d'homogénéité (39).

Selon l'état de référence choisi, on exprimera d'une manière différente la concentration en ions compensateurs.

Ainsi, la capacité d'échange définie par rapport à l'eau de gonflement aura l'expression d'une molalité $\bar{m}_R$

$$\bar{m}_R = \frac{Q_R}{M_{H_2O}} \qquad \text{(III-1)}$$

Si on définit la concentration par rapport au volume de l'échangeur gonflé, l'expression de la concentration sera une molarité $\overline{q}_R$

$$\overline{q}_R = \frac{Q_R}{V} \qquad \text{(III-2)}$$

Pour les échangeurs d'ions porteurs de groupements acides (ou bases) faibles, il est souvent nécessaire de déterminer le nombre partiel de sites échangés par rapport au nombre total de sites échangeables dans le cas d'échanges H^+ / M^{z+} (ou OH^- / X^-), l'état initial étant la forme hydrogène (ou la forme hydroxyle).

M^{z+} cation autre que H^+

X^- anion autre que OH^-

Ce rapport que nous appellerons degré de neutralisation $\overline{x}$ sert à déterminer les concentrations des différentes espèces dans le cas de neutralisation partielle.

Symboliquement nous désignerons par $\overline{x.m}_R$ et $\overline{x.q}_R$ la molalité et la molarité en groupes échangeurs salifiés au degré de neutralisation $\overline{x}$.

$$\overline{x.m}_R = \frac{Q_C}{M_{H_2O}} \qquad \text{(III-3)} \qquad \overline{x.q}_R = \frac{Q_C}{V} \qquad \text{(III-4)}$$

Le symbole Q_C représente le nombre de groupes échangeurs salifiés au degré de neutralisation $\overline{x}$.

$$Q_C = \overline{x}\ Q_R \qquad \text{(III-5)}$$

I-2 - Echange d'ions

I-21 - Cas général

Lorsqu'un échangeur d'ions sous forme M est mis en contact avec une solution d'électrolyte contenant des ions M', la composition des deux milieux évolue jusque vers un équilibre d'échange entre les deux ions M et M'.

En général, la répartition des espèces étant différente dans la solution et dans l'échangeur d'ions, on peut mettre en évidence une sélectivité pour l'une des espèces ioniques caractérisée par un "coefficient de sélectivité" .

Le "coefficient de sélectivité rationnel" ${}^{N}K_{M}^{M'}$ défini en fonction des fractions ioniques équivalentes s'écrit :

$$ {}^{N}K_{M}^{M'} = \frac{\bar{X}_{M'}^{z} \cdot X_{M}^{z'}}{\bar{X}_{M}^{z'} \cdot X_{M'}^{z}} \qquad \text{(III-6)} $$

où X_M est la fraction ionique équivalente :

$$ X_M = \frac{zm}{zm + z'm'} = \frac{zC}{zC + z'C'} \qquad \text{(III-7)} $$

m concentration molale
C concentration molaire
z valence électrochimique de l'ion M

On peut montrer cette affinité particulière en traçant les "isothermes d'échange " (courbes représentatives de la fraction ionique équivalente d'un ion dans l'échangeur

d'ions ($\bar{X}_M$) en fonction de la fraction ionique du même ion dans la solution (X_M)). Les isothermes d'échange dépendent d'un certain nombre de facteurs : pH, force ionique,..., et on peut obtenir un faisceau d'isothermes en faisant varier un de ces paramètres.

I-22 - Echange M^{z+} / H^+ - Ionisation variable

Pour les échangeurs d'ions à ionisation variable, les isothermes d'échange méritent une attention particulière du fait de la très grande affinité de ces composés pour H^+.

Le plus souvent, cet échange est regardé de la même manière qu'une neutralisation en solution, mais il nous parait plus correct de l'étudier comme un cas particulier d'isotherme d'échange.

Dans ce cas, l'affinité d'un tel échangeur d'ions se traduit par l'équation développée par SELEGNY et Coll. (40) pour les résines échangeuses d'ions faiblement acides :

$$\frac{1}{z} pK_H^M = pH - pK - \log \frac{\bar{x}^{(z+1)/z}}{1 - \bar{x}} + \log \frac{z}{\rho} |M^{z+}| \quad \text{(III-8)}$$

où K_H^M représente la sélectivité entre l'hydrogène et l'ion M, ρ la molalité en groupements échangeurs et z la valence électrochimique de l'ion M.

Donc, pour un échangeur d'ions donné, à une force ionique et à un degré de neutralisation définis, correspond une certaine valeur du pH de la solution.

Cette valeur est représentative de la sélectivité de l'échangeur d'ions envers l'ion M^{z+}. La sélectivité envers cet ion sera d'autant plus faible que le pH est élevé.

I-3 - Densité de charge

La densité de charge étant définie par la concentration en sites ionisés, une première approche consiste à l'assimiler à la concentration en ions compensateurs.

Dans le cas de l'ionisation variable, nous tiendrons compte du degré de neutralisation puisque l'ionisation des sites augmente avec la neutralisation par une base.

Selon le modèle utilisé pour définir l'échangeur d'ions, le terme "densité de charge" recouvre des significations différentes.

En utilisant le système molal ($\overline{x.m_R}$), on considère que l'échangeur d'ions possède une structure en deux phases (matrice + liquide interstitiel) dont seule a de l'importance la fraction occupée par le liquide interstitiel, dans lequel sont inclus les différentes espèces chargées.

L'étude des propriétés d'échange d'ions s'effectue comme pour une solution d'électrolyte concentrée en milieu homogène selon le modèle de BAUMAN (21).

La définition du système molaire ($\overline{x.q_R}$) suppose que l'on regarde les interactions entre charges à travers tout le volume de l'échangeur d'ions (le volume mort occupé par la matrice y étant inclus et réparti régulièrement).

En posant cette hypothèse, on peut aussi dans ce cas considérer l'échangeur d'ions comme un milieu homogène.

Pour la suite de ce travail, en dénommant la molarité : "charge volumique apparente", *nous essaierons de mieux traduire le terme "densité de charge" inclus dans l'expression de la concentration molaire* $\overline{x.q_R}$.

En résumé, on peut citer un certain nombre de facteurs modifiant la densité de charge dans un échangeur d'ions :

- *les termes de gonflement*, qui agissent sur l'absorption du solvant et sur le volume du matériau,
- *la capacité d'échange*, qui fixe le nombre de sites ionisables,
- *le degré de neutralisation*, qui fixe le nombre de sites salifiés,
- *la force ionique de la solution d'équilibre*, qui influe sur les termes de gonflement et sur le degré de neutralisation,
- *la nature de l'ion compensateur*, qui peut être plus ou moins associé aux sites,
- *la composition de la matrice*, qui peut aussi modifier les interactions "ions-polymère".

II - RESULTATS -DISCUSSION

II-1 - Influence du taux de greffage (PTFE)

II-11 - Relation entre capacité d'échange et taux de greffage

Le taux de greffage est déterminé par l'augmentation de poids due à la fixation d'acide acrylique sur le PTFE.

A partir de la masse d'un motif acrylique, il est possible de déterminer le nombre de sites carboxyliques fixés, donc de connaître la capacité théorique d'échange d'un échantillon.

La détermination expérimentale de la capacité d'échange Q_R montre que celle-ci est toujours inférieure à la capacité théorique d'échange (Fig.III-1).

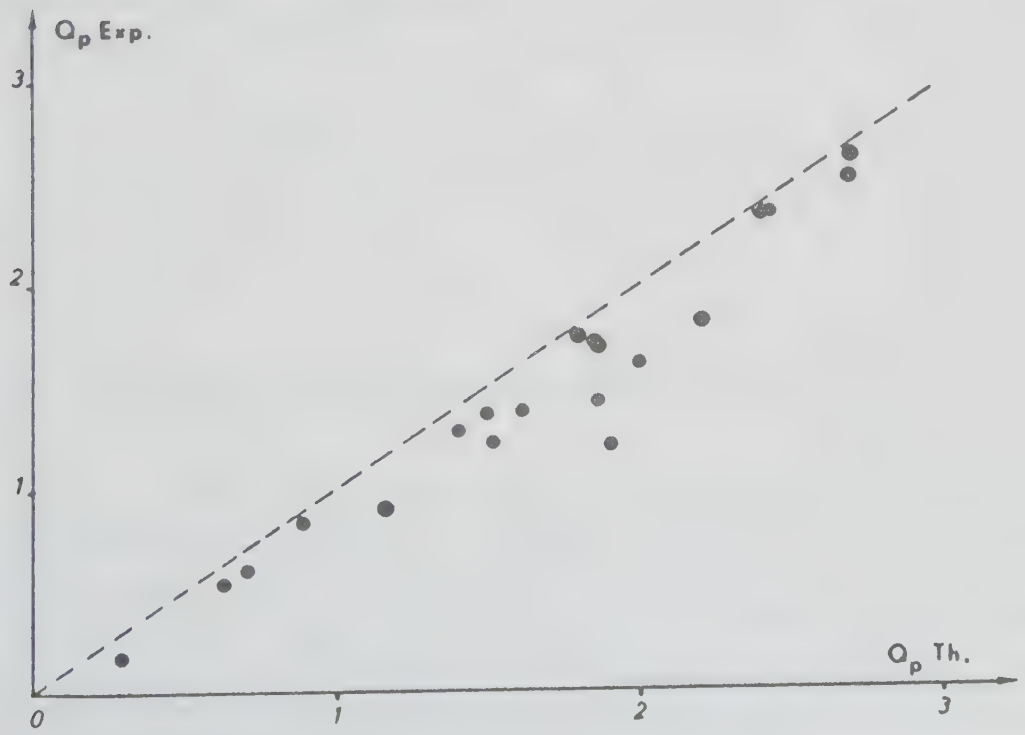


Figure III-1 : -PTFE- Représentation de la capacité expérimentale en fonction de la capacité théorique.

La dispersion des points observée sur la Figure III-1 montre l'hétérogénéité de la réaction de greffage. Des échantillons ayant des taux de greffage voisins présentent des capacités expérimentales dont les valeurs peuvent être assez éloignées. Ceci prouve que l'accessibilité des sites est très variable d'un échantillon à l'autre.

Par ailleurs, nous avons déterminé des variations de la capacité expérimentale sur des échantillons tirés d'une même membrane (Tableau III-2 p.61)

Ces résultats montrent que la réaction de greffage est non seulement différente d'un échantillon à l'autre, mais aussi qu'il existe macroscopiquement, pour un même échantillon, des régions où la capacité d'échange peut varier sensiblement par rapport à la valeur moyenne.

Compte tenu de ces écarts entre la capacité théorique déduite du taux de greffage et la capacité expérimentale, nous n'emploierons par la suite le terme taux de greffage qu'avec une valeur qualitative.

Le paramètre important, que nous utiliserons pour l'échange d'ions, est la quantité de sites effectivement ionisables Q_R.

II-12 - Molalité et molarité (Tableau III-1 p.61)

Les déterminations de la molalité $\bar{m}_R$ pour l'ion K^+ en fonction du taux de greffage montrent que cette grandeur parait relativement indépendante du nombre de sites ionisés présents dans la membrane. En effet, la teneur en eau étant pratiquement proportionnelle à la capacité d'échange, la quantité d'eau par site est constante, donc la concentration reste constante.

On peut remarquer que la molalité des ions compensateurs est élevée ($\bar{m}_R$ = 4 à 6 meq / g).

Si on exprime la concentration en ions compensateurs en molarité ($\bar{q}_R$), la charge volumique apparente augmente avec le taux de greffage.

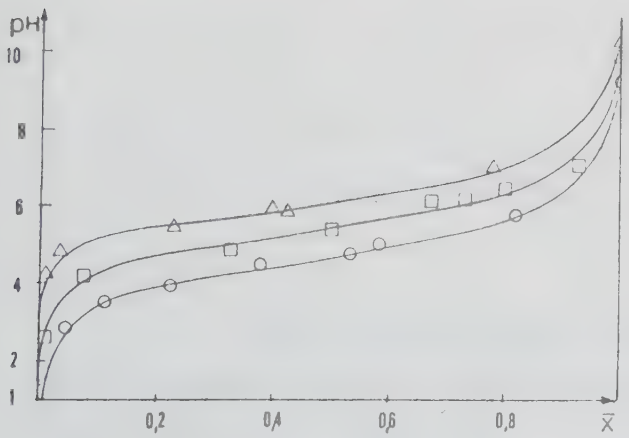
Cette grandeur nous servira ultérieurement à comparer les propriétés des membranes à taux de greffage et à ionisation variables.

II-2 - Expressions de la concentration à ionisation variable

II-21 - Relation entre le nombre de sites salifiés, la force ionique et le pH de la solution d'équilibre

Il s'agit en fait dans ce paragraphe de caractériser la répartition dans la solution et dans la membrane de l'ion H^+ et d'un ion M^{z+}.

Les Figures III-2 et III-3 représentent la variation du degré de neutralisation $\bar{x}$ en fonction du pH des solutions d'électrolyte d'équilibre pour les membranes PVA et PTFE, en présence de solutions de NaCl ou KCl à différentes concentrations.



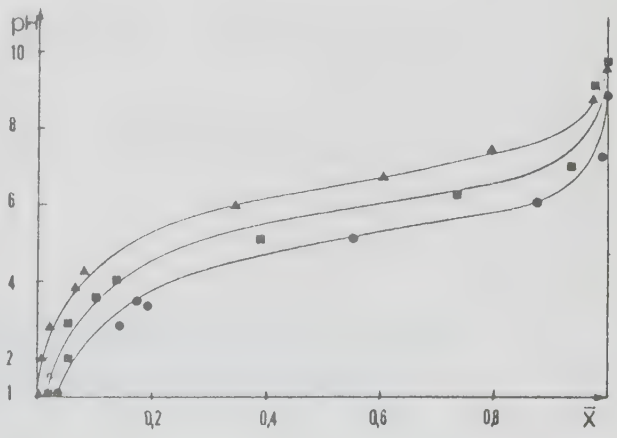


Figure III-2 : -PVA- NaCl : (○) 1M; (□)0,1M; (△)0,01M.

Figure III-3 :-PTFE- KCl : (●) 1M; (■)0,1M; (▲)0,01M.

Variation du degré de neutralisation $\bar{x}$ en fonction du pH de la solution d'électrolyte d'équilibre.

Toutes les courbes ont sensiblement même allure, présentant en particulier le plateau caractéristique de la neutralisation des échangeurs d'ions porteurs de groupements acides ou bases faibles.

Les variations de force ionique se traduisent par un déplacement parallèle de ces plateaux vers des pH plus élevés quand la concentration de la solution d'électrolyte d'équilibre diminue.

Pour discuter ces différents résultats, nous les avons rassemblés sur la Figure III-4, pour une concentration de la solution de l'électrolyte d'équilibre molaire.

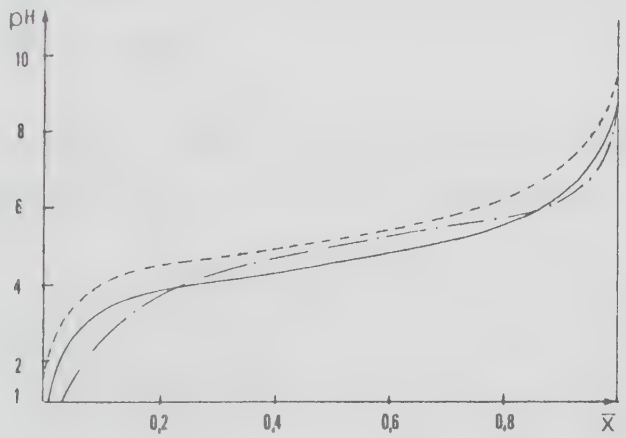


Figure III-4 : Variation du degré de neutralisation $\bar{x}$ en fonction du pH :
(————)-PVA- NaCl 1M; (-------)-PVA- KCl 1M;
(·—·—·—)-PTFE- KCl 1M.

Les membranes PVA en présence de NaCl ou KCl font apparaître une affinité plus grande de l'échangeur d'ions pour les ions Na^+.

En effet, pour une même valeur du pH, le nombre de sites occupés par les ions Na^+ est supérieur au nombre de sites ayant fixé l'ion K^+.

La courbe de neutralisation de la membrane PTFE en présence de KCl 1M, comparée à la membrane PVA dans les mêmes conditions, semble indiquer une affinité plus marquée pour l'ion K^+.

En examinant les deux courbes correspondantes de la Figure III-4 (pointillés), nous distinguerons trois zones :

- les deux zones extrêmes où, pour des degrés de neutralisation identiques, les valeurs du pH sont nettement plus petites pour les membranes PTFE.
- une zone centrale où il n'y a pas d'écarts significatifs entre les deux courbes.

Donc les variations d'affinité déduites de ces courbes peuvent conduire aux interprétations suivantes :

1- En début de neutralisation, les membranes PTFE présentent une très forte affinité pour l'ion K^+, supérieure même à la sélectivité des membranes PVA pour l'ion Na^+.

D'autre part, à pH très acide (pH=1), la membrane PTFE n'est pas complètement acidifiée ($\bar{x}$=0,05).

Il semble donc que la nature hydrophobe du PTFE ainsi que l'action des ions K^+ sur la structure de l'eau au voisinage de la matrice facilite la fixation de ces ions sur les sites à un point tel, que la conséquence d'une affinité aussi forte pourrait être la formation d'associations entre les sites et les ions K^+.

Une telle hypothèse serait en accord avec la diminution de gonflement observée au chapitre précédent.

2- Dans la zone centrale, la faible différence observée entre les deux courbes semblerait indiquer qu'il n'y a pas de variation significative de la sélectivité pour l'ion K^+ entre les membranes PVA et PTFE.

3- En fin de neutralisation, il est probable que le gonflement moins élevé des membranes PTFE accentue l'affinité de ces membranes pour l'ion K^+ par rapport aux membranes PVA.

II-22 - Influence du degré de neutralisation et de la force ionique sur la molalité et la molarité

- Molalité $\overline{x.m}_R$

Les variations de la molalité en fonction du degré de neutralisation sont représentées sur les Figures III-5, III-6 et III-7.

Nous pouvons en dégager les remarques suivantes :

1- La molalité augmente très rapidement pour les petits degrés de neutralisation.
2- En présence de KCl la molalité ne varie plus que très peu en fin de neutralisation pour les membranes PVA et PTFE.
3- Pour les membranes PVA équilibrées dans NaCl, l'augmentation de la molalité reste notable jusqu'en fin de neutralisation.
4- La molalité des membranes PVA est beaucoup plus petite que celle des membranes PTFE.
5- Pour les membranes PTFE et PVA, la molalité est d'autant plus grande que la force ionique de la solution de l'électrolyte d'équilibre est plus élevée.

Ces variations de la molalité sont des conséquences directes des résultats concernant la teneur en eau de gonflement.

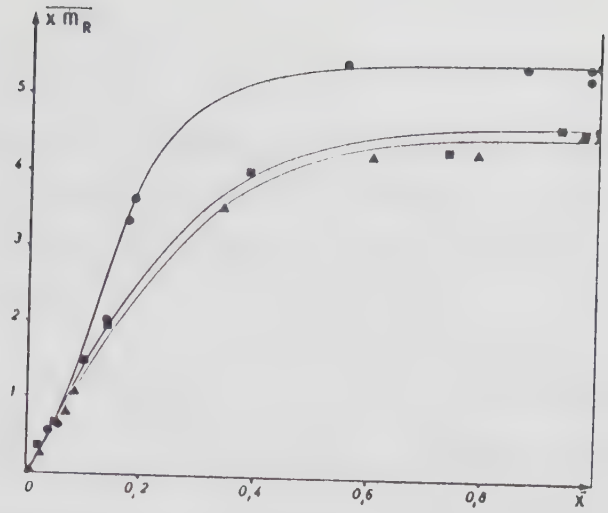


Figure III-5 :-PTFE- KCl :

(●) 1M ; (■)0,1M ; (▲)0,01M.

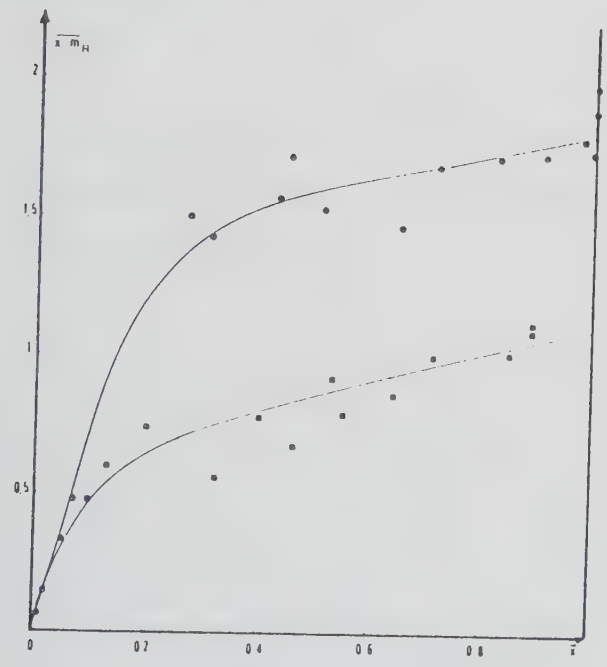


Figure III-6 :-PVA- KCl

(●) 1M ; (■) 0,1M.

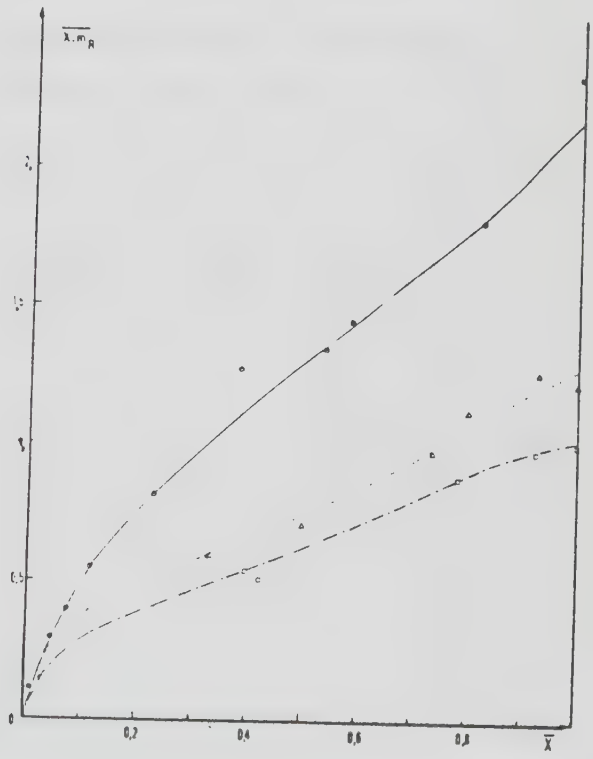


Figure III-7 :-PVA- NaCl

(——●——) 1M ; (·····△·····) 0,1M

(-·-⊟-·-) 0,01M.

Variation de la molalité en ions compensateurs $\overline{x.m_R}$ en fonction du degré de neutralisation $\bar{x}$.

- Molarité $\overline{x.q}_R$

L'examen des résultats concernant la molarité (ou charge volumique apparente) en fonction du degré de neutralisation présente les aspects remarquables suivants (Fig.III-8 et III-9) :

1- Contrairement à la molalité, la charge volumique apparente augmente de façon monotone avec le degré de neutralisation.
2- Pour les membranes PTFE, la charge volumique apparente est indépendante de la force ionique dans l'intervalle de concentration étudié. En effet, les courbes ne présentent pas d'écarts significatifs pour les concentrations en KCl représentées.
3- Les membranes PVA ont une charge volumique apparente beaucoup plus petite que celle des membranes PTFE.

Nous étudierons ultérieurement l'incidence de ces remarques sur les interactions existant au sein du matériau et sur les mobilités des espèces ioniques dans la membrane.

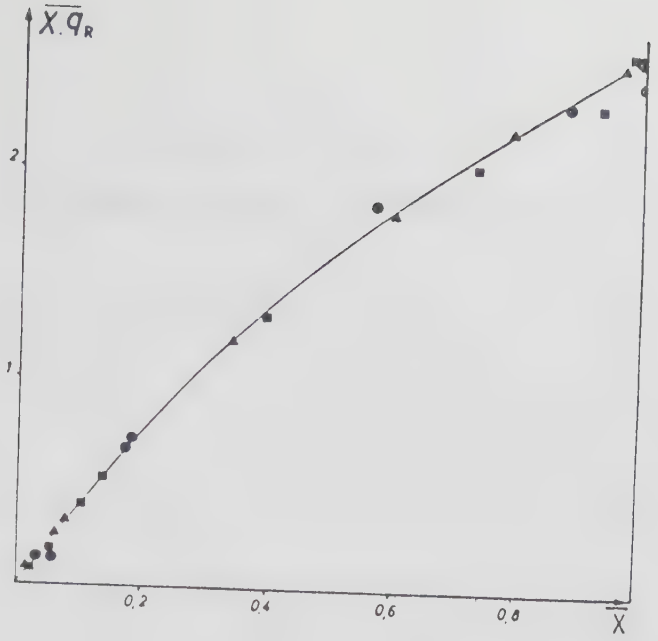


Figure III-8 :-PTFE- KCl

(●) 1M ; (■) 0,1M ; (▲) 0,01M.

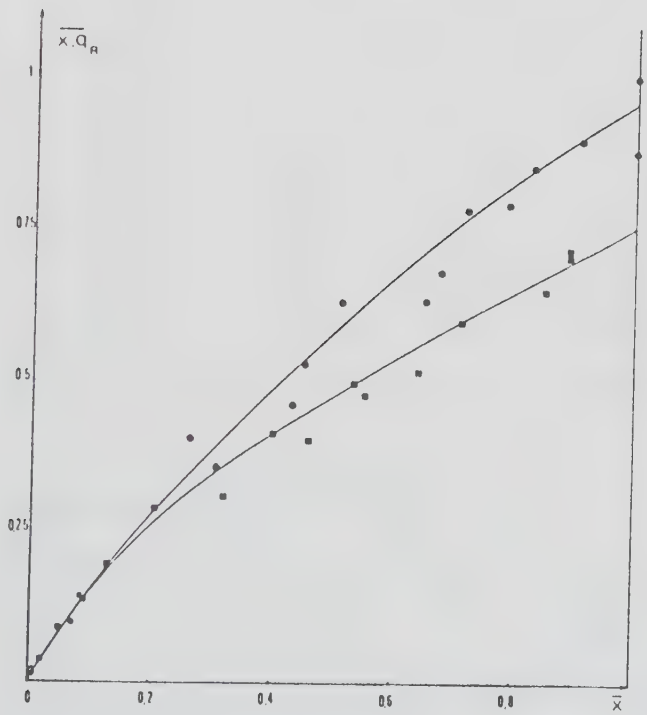


Figure III-9 :-PVA- KCl

(●) 1M ; (■) 0,1M.

Variation de la charge volumique apparente $\overline{x.q_R}$ en fonction du degré de neutralisation $\overline{x}$.

Tableau III-1

Membranes PTFE - Greffage variable

KCl 0,1 M $\bar{x} = 1$

0	1	2	3	4	5	6
N°	% greff.	Q_p théor.	Q_R	Q_p	$\bar{m}_R$	$\bar{q}_R$
21	0,05	0,006	~0,002	~0,02	/	~0,04
22	2,4	0,30	0,020	0,18	5,51	0,38
23	5,2	0,63	0,053	0,51	5,89	0,91
24	6,0	0,72	0,073	0,60	5,75	1,10
25	7,5	0,90	0,090	0,85	6,47	1,38
26	10,0	1,17	0,096	0,89	5,08	1,36
36	17,5	1,91	0,146	1,19	4,86	1,74
30	13,5	1,53	0,130	1,22	5,28	1,77
28	12,4	1,41	0,140	1,27	4,96	1,85
29	13,2	1,50	0,164	1,35	5,05	1,96
27	10,5	1,22	0,162	1,36	5,35	1,99
31	14,5	1,63	0,178	1,37	4,58	1,93
32	16,3	1,80	0,159	1,38	4,89	1,85
37	18,7	2,03	0,182	1,60	5,14	2,12
34	16,8	1,85	0,210	1,67	5,32	2,29
35	17,1	1,87	0,189	1,68	5,48	2,24
33	16,5	1,82	0,205	1,73	5,53	2,39
38	21,0	2,23	0,229	1,78	5,31	2,18
39	23,4	2,44	0,312	2,34	6,19	2,88
40	27,0	2,73	0,336	2,50	5,73	3,02
41	27,1	2,73	0,340	2,61	5,89	3,12

Tableau III-2

Membranes PTFE - KCl - $\bar{x} = 1$

N°	% greff.	Q_R	Q_p
1 b 1	24	0,650	2,14
2		0,575	2,07
3		0,550	2,02
4		0,650	2,17
1 c 1	30	0,625	2,38
2		0,675	2,49
3		0,575	2,32
4		0,625	2,39

N°	% greff.	Q_R	Q_p
1 d 1	34	0,825	2,62
2		0,800	2,46
3		0,825	2,46
4		0,815	2,54
1 e 1	38	0,625	2,61
2		0,575	2,53
3		0,590	2,48
4		0,625	2,51

Tableau III-3

Membranes PTFE - Ionisation variable

KCl M — ld2

$\bar{x}$	0,05	0,14	0,17	0,18	0,55	0,87	0,99	0,99	1,00
Q_C	0,040	0,110	0,140	0,150	0,445	0,700	0,800	0,800	0,807
$\overline{x.m_R}$	0,62	1,95	3,34	3,66	5,45	5,38	5,27	5,40	5,38
$\overline{x.q_R}$	0,18	0,51	0,65	0,70	1,85	2,37	2,48	2,62	2,19

KCl 0,1 M — ld3

$\bar{x}$	0,05	0,05	0,10	0,14	0,39	0,73	0,93	0,98	1,00
Q_C	0,040	0,042	0,090	0,118	0,325	0,600	0,764	0,810	0,825
$\overline{x.m_R}$	0,57	0,63	1,48	1,98	4,01	4,26	4,64	4,56	4,65
$\overline{x.q_R}$	0,17	0,18	0,39	0,52	1,32	2,05	2,36	2,60	2,59

KCl 0,01 M — ld4

$\bar{x}$	0	0,02	0,07	0,08	0,34	0,60	0,79	0,97	1,00
Q_C	0	0,017	0,055	0,068	0,283	0,496	0,650	0,793	0,819
$\overline{x.m_R}$	0	0,24	0,82	1,05	3,55	4,21	4,26	4,59	4,61
$\overline{x.q_R}$	0	0,08	0,23	0,31	1,18	1,80	2,22	2,54	2,58

$\bar{x}$ Degré de neutralisation

Q_C Quantité d'ions compensateurs fixés sur les sites (meq)

Q_p Capacité d'échange par rapport à la masse de matrice sèche (meq / g)

$\overline{x.m_R}$ Molalité des ions compensateurs (meq / g)

$\overline{x.q_R}$ Molarité des ions compensateurs (meq / cm^3)

Tableau III-4

Membranes PVA - Ionisation variable

KCl 1 M

$\bar{x}$	0,01	0,07	0,31	0,43	0,51	0,72	0,83	0,98	1
Q_c	0,015	0,050	0,235	0,330	0,745	0,810	1,205	0,755	0,695
$\overline{x.m}_R$	0,065	0,49	1,44	1,58	1,54	1,69	1,72	1,80	1,75
$\overline{x.q}_R$	0,014	0,10	0,36	0,47	0,63	0,80	0,87	0,82	0,87

KCl 0,1 M

$\bar{x}$	0	0,05	0,13	0,20	0,40	0,53	0,71	0,85	0,89
Q_c	0	0,075	0,100	0,300	0,310	0,485	0,795	0,595	1,295
$\overline{x.m}_R$	-	0,34	0,60	0,75	0,79	0,93	1,01	1,01	1,13
$\overline{x.q}_R$	-	0,09	0,19	0,29	0,42	0,50	0,60	0,66	0,73

Tableau III-5

Membranes PVA - Ionisation variable

NaCl 1 M

$\bar{x}$	0,05	0,12	0,23	0,38	0,53	0,58	0,82	1	
Qc	0,040	0,103	0,200	0,420	0,455	0,710	0,935	0,935	
Qp	0,065	0,155	0,300	0,500	0,705	0,770	1,085	1,320	
$\overline{x.m}_R$	0,30	0,56	0,82	1,28	1,35	1,45	1,82	2,35	

NaCl 0,1 M

$\bar{x}$	0,005	0,01	0,08	0,33	0,50	0,73	0,80	0,93	1
Q_c	0,005	0,015	0,095	0,447	0,610	0,924	0,944	0,950	1,17
Q_p	0,007	0,020	0,115	0,490	0,720	1,040	1,130	1,385	1,415
$\overline{x.m}_R$	0,04	0,11	0,40	0,59	0,70	0,98	1,12	1,26	1,22

NaCl 0,01 M

$\bar{x}$	0,01	0,03	0,23	0,40	0,42	0,78	0,92	1	
Q_c	0,010	0,024	0,255	0,450	0,510	0,730	0,825	0,887	
Q_p	0,010	0,040	0,310	0,535	0,570	1,055	1,250	1,350	
$\overline{x.m}_R$	0,05	0,15	0,40	0,54	0,51	0,89	0,98	1,02	

2eme Partie - CONCENTRATION EN ELECTROLYTE ABSORBE - EXCLUSION D'IONS

I - GENERALITES

I-1 - Diffusion de DONNAN

Lorsqu'un échangeur d'ions est placé en contact avec une solution d'électrolyte, on assiste non seulement à un échange des ions compensateurs jusqu'à un nouvel état d'équilibre, mais aussi à une absorption limitée de l'électrolyte dans l'échangeur d'ions, réglée par la diffusion de DONNAN.

En raison des interactions de charges existant au sein de l'échangeur d'ions, il n'y a pas libre pénétration de l'électrolyte; ce dernier diffuse jusqu'à un état d'équilibre entre le milieu externe et l'échangeur d'ions.

I-2 - Expression mathématique de l'équilibre de DONNAN

Selon le concept de DONNAN (41), l'équilibre de répartition des espèces chargées entre deux phases est lié à l'égalité des potentiels électrochimiques η_i dans ces deux phases.

En appliquant le traitement thermodynamique des équilibres aux échangeurs d'ions (1),l'assimilation du liquide interstitiel à un milieu homogène permet de définir la distribution de deux espèces i et j par l'égalité :

$$\frac{R\,T}{z_i\,F}\,\mathrm{Log}\,\frac{a_i}{\overline{a}_i^{x}} = \frac{R\,T}{z_j\,F}\,\mathrm{Log}\,\frac{a_j}{\overline{a}_j^{x}} \qquad \text{(III-9)}$$

a_i et a_j sont les activités des ions i et j dans l'électrolyte,
$\bar{a}_i^x$ et $\bar{a}_j^x$ sont "analogues" à des activités dans le liquide interstitiel et sont réliés à la molalité $\bar{m}_i$ et $\bar{m}_j$ par
$\bar{a}_i^x = \bar{m}_i \, \bar{\gamma}_i^x$ et $\bar{a}_j^x = \bar{m}_j \, \bar{\gamma}_j^x$,
$\bar{\gamma}_i^x$ et $\bar{\gamma}_j^x$ sont des "coefficients d'activité apparents" dans l'échangeur d'ions faisant intervenir globalement des termes correctifs par rapport à une loi idéale en concentration :

- la pression de gonflement (42)(43),
- la différence de distribution entre le liquide interstitiel et un milieu homogène (44),
- diverses interactions entre ions, matrice, solvant et polyion.

Dans le cas d'ions monovalents de signes contraires, la relation (III-9) se simplifie en :

$$\frac{\bar{a}_A^x}{a_A} = \frac{a_C}{\bar{a}_C^x}$$

$$\text{ou} \quad a^{\pm}_{AC} = \bar{a}^{x\,\pm}_{AC} \qquad \text{(III-10)}$$

avec $a^{\pm}_{AC} = m^{\pm}_{AC} \cdot \gamma^{\pm}_{AC}$ ($a^{\pm}_{AC}$, $m^{\pm}_{AC}$ et $\gamma^{\pm}_{AC}$ sont les valeurs moyennes de l'activité, de la molalité et du coefficient d'activité de l'électrolyte AC).

Par définition :

$$\bar{m}^{2\,\pm}_{AC} = \bar{m}_A \cdot \bar{m}_C = \bar{m}_A \, (\bar{m}_A + \overline{x.m}_R) \qquad \text{(III-11)}$$

$$\text{et} \quad \bar{m}^{\pm}_{AC} = m^{\pm}_{AC} \, \frac{\gamma^{\pm}_{AC}}{\bar{\gamma}^{x\,\pm}_{AC}} \qquad \text{(III-12)}$$

$\bar{m}_A$ et $\overline{x.m}_R$ sont la molalité dans le liquide interstitiel du co-ion et des groupements échangeurs salifiés.

La relation (III-12) s'écrit souvent :

$$\overline{m^{\pm}}_{AC} = m^{\pm}_{AC} \cdot \Gamma_{AC}^{1/2}$$

où $\Gamma_{AC} = \left(\frac{\gamma^{\pm}_{AC}}{\overline{\gamma^{\pm}}^{x}_{AC}} \right)^2$ est considéré comme un coefficient de déviation d'une loi d'équilibre de DONNAN idéale en concentration.

A partir des relations (III-11) et (III-12), on peut prévoir la concentration molale en co-ions :

$$\overline{m}_A = \left(\frac{(\overline{x.m}_R)^2}{4} + m^2_{AC} \cdot \Gamma_{AC} \right)^{1/2} - \frac{\overline{x.m}_R}{2} \qquad \text{(III-13)}$$

Si m_{AC} est suffisament petit devant $\overline{x.m}_R$, cette relation peut se simplifier en :

$$\overline{m}_A = \frac{m^2_{AC}}{\overline{x.m}_R} \cdot \Gamma_{AC} \qquad \text{(III-14)}$$

I-3 - Concentration en électrolyte absorbé

La présence de charges fixes non diffusibles ne permettant pas une libre pénétration d'un électrolyte à l'intérieur d'un échangeur d'ions, nous allons analyser les conditions d'absorption d'électrolyte par l'étude des paramètres de la relation (III-13) :

- concentration de la solution d'électrolyte d'équilibre (m_{AC})
- concentration en charges fixes salifiées ($\overline{x.m}_R$)
- coefficient de déviation Γ_{AC}

I-31 - Concentration de la solution d'électrolyte d'équilibre

L'influence de la concentration de l'électrolyte d'équilibre s'exerce de deux manières principales sur l'absorption d'électrolyte.

La première est une action directe puisqu'elle découle de la notion d'équilibre de phase.

La seconde est plus diffuse, car il s'agit des termes de gonflement liés à la concentration de la solution d'équilibre, donc des interactions de charges existant au sein de l'échangeur d'ions (densité de charge, effet d'écran).

Pour respecter l'équilibre de phase, il est normal qu'une variation de la force ionique de la solution d'équilibre modifie la quantité d'électrolyte absorbé.

Le co-ion est d'autant moins exclu que la force ionique est élevée.

Cependant, vers les plus fortes concentrations de l'électrolyte d'équilibre, la diminution de gonflement qui en résulte provoque une augmentation de la densité de charge (augmentation de la concentration en sites chargés $\overline{x.m_R}$). Cela a pour effet de renforcer l'exclusion des co-ions.

L'exclusion est d'autant plus proche de sa valeur théorique que la force ionique est élevée.

Globalement, il résulte de ces deux termes opposés un renforcement relatif de l'exclusion du co-ion dans un matériau où la concentration en électrolyte absorbé augmente avec la force ionique.

Aux faibles concentrations, il est possible,au contraire que l'expansion soit telle, qu'il existe des zones de libre pénétration de l'électrolyte en raison d'une accentuation des zones d'hétérogénéité de l'échangeur d'ions.

I-32 - Densité de charge

L'existence de charges fixes internes à concentration élevée étant l'un des facteurs principaux de l'exclusion d'ions, les modifications de cette densité de charge sont primordiales pour discuter des variations de l'absorption d'électrolyte.

En raison des répulsions de charges, l'exclusion du co-ion est d'autant plus forte que la densité en charges fixes ionisées est plus grande.

C'est plus particulièrement l'ionisation effective des sites qui règle l'absorption d'électrolyte.METAYER a montré que celle-ci, de même que le gonflement, est directement liée à la " charge nette" d'un échangeur d'ions (5).

I-33 - Coefficient de déviation Γ_{AC}

Lors des études sur les échangeurs d'ions, on effectue couramment la comparaison entre les valeurs expérimentales de la concentration en électrolyte absorbé et des valeurs calculées théoriques.

Ces dernières valeurs admettent, en général, dans l'échangeur d'ions un "coefficient d'activité apparent" égal au coefficient d'activité des ions dans la solution, c'est à dire en négligeant le terme Γ_{AC}.

Si le coefficient d'activité apparent $\overline{\gamma}^{*}_{\pm AC}$ présente une certaine analogie avec un coefficient d'activité, il ne peut cependant être considéré comme tel, car on y inclut les termes globaux de déviation définis au paragraphe I-2.

A partir du rapport de l'exclusion théorique à l'exclusion expérimentale, il est possible d'en déduire des valeurs du coefficient d'activité apparent.

Leur comparaison peut conduire à certaines conclusions sur l'existence d'interactions dans l'échangeur d'ions.

II - RESULTATS - DISCUSSION

II-1 - Influence du taux de greffage

Nous avons rassemblé dans le Tableau III-6 les résultats concernant l'exclusion de DONNAN en fonction du taux de greffage d'échantillons équilibrés dans des solutions de KCl 1M.

Les valeurs de la concentration en électrolyte absorbé font apparaître une certaine dispersion imputable d'une part à l'hétérogénéité des échantillons, d'autre part à la méthode de dosage des chlorures, qui est utilisée à la limite des possibilités.

Les valeurs extrêmes se trouvant à l'intérieur de la marge d'incertitude, on peut considérer que l'exclusion du co-ion ne se trouve pas affectée par la variation du taux de greffage.

Précédemment, nous avons constaté que la molalité en ions compensateurs était pratiquement indépendante du taux de greffage; de ce fait, on n'obtient pas de variations significatives pour les valeurs calculées de l'exclusion théorique.

Les valeurs expérimentales étant tout à fait comparables, il ne semble pas que le taux de greffage modifie de façon sensible les interactions exprimées dans le "coefficient d'activité apparent".

II-2 - Influence de la force ionique

En général, on représente l'exclusion de DONNAN en fonction de la force ionique à l'aide des logarithmes de la concentration interne en co-ions et de la molalité

de la solution d'électrolyte d'équilibre.

Sur la Figure III-10, nous avons tracé à côté des valeurs expérimentales la droite d'exclusion nulle (D_1) et la droite d'exclusion théorique, de pente 2 (D_2) construite à partir de la relation (III-14) en admettant la molalité $\overline{x.m}_R$ constante et le coefficient $\Gamma_{AC} = 1$.

Ces deux droites D_1 et D_2 peuvent être considérées comme des représentations limites de l'exclusion.

Nous observons que la pente de la courbe expérimentale est comprise entre les deux droites D_1 et D_2 (pour m_{AC}=1, la pente de la courbe est de 1,38).

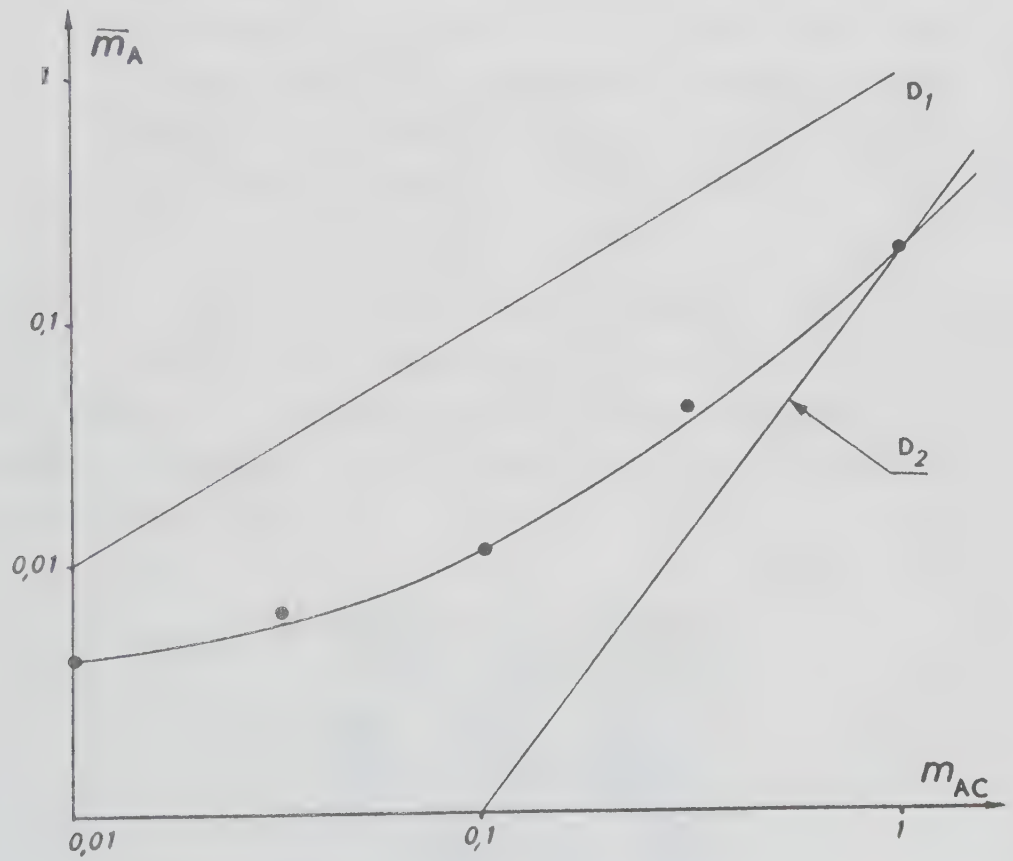


Figure III-10 :-PTFE- Concentration interne en co-ions $\overline{m}_A$ en fonction de la molalité de l'électrolyte d'équilibre m_{AC} à degré de neutralisation $\overline{x} = 1$. AC = KCl

D_1 : droite d'exclusion nulle de pente 1

D_2 : droite d'exclusion théorique de pente 2

Pour les forces ioniques faibles, il semble que les résultats perdent beaucoup de leur signification, essentiellement pour des raisons analytiques.

Cependant, la tendance à une pénétration d'électrolyte de plus en plus importante pour des solutions plus diluées peut s'expliciter en considérant le modèle hétérogène à trois régions proposé par METAYER (5)

Rappelons que cet auteur considère les interactions de charge selon trois zones :

- une région (R_o) constituée par la matrice; la concentration en ions compensateurs et en co-ions y est nulle,
- une région (R_I) qui est une zone soumise aux fortes interactions des charges du polyion et qui contient une grande proportion des ions compensateurs,
- une région (R_{II}) qui contient presque tous les co-ions.

L'augmentation du gonflement pour les faibles forces ioniques doit favoriser l'extension de la zone (R_{II}), *peu sensible au champ électrostatique créé par les sites ionisés et ainsi la pénétration d'électrolyte peut s'en trouver facilitée.*

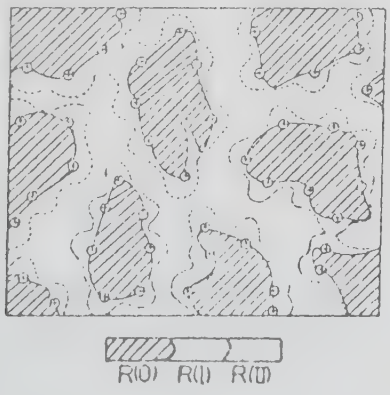


Figure III-11 : Schéma du milieu membranaire constitué par la matrice (R_o) et deux zones accessibles aux ions (R_I) et (R_{II}). D'après METAYER (5).

II-3 - Influence du degré de neutralisation

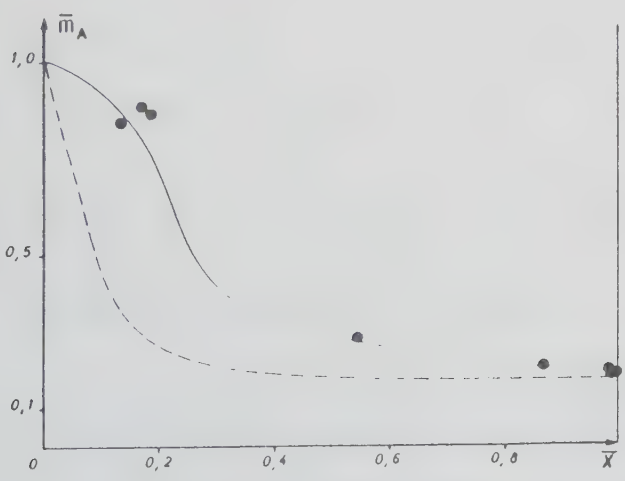
Compte tenu de l'accroissement de charge, lié à la molalité $\overline{x}.m_R$, on peut s'attendre à une exclusion du co-ion plus forte au sein des membranes à ionisation variable quand on augmente le degré de neutralisation.

Effectivement, l'examen des courbes montre bien une décroissance de la concentration en électrolyte absorbé en fonction du degré de neutralisation.

Cependant, comparées aux courbes d'exclusion théoriques, les courbes expérimentales prouvent qu'il existe un comportement extrèmement différent entre les membranes PVA et PTFE.

Les membranes PTFE possèdent une exclusion du co-ion qui est bien plus faible que l'exclusion théorique (Figures III-12 et III-13).

Cette absorption d'électrolyte importante est surtout sensible aux faibles degrés de neutralisation.



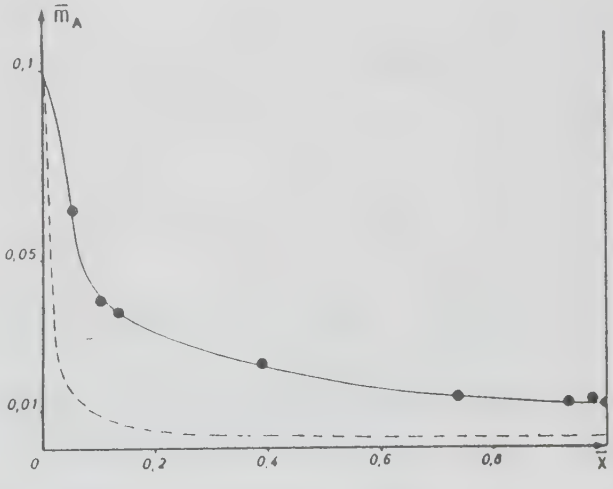


Figure III-12 :-PTFE- KCl 1M *Figure III-13* :-PTFE- KCl 0,1M

Concentration interne en co-ions $\overline{m}_A$ en fonction du degré de neutralisation $\overline{x}$.

Courbes expérimentales : (——●——)

Courbes théoriques calculées d'après (III-13) : (------)

Les membranes PVA présentent, au contraire, une exclusion extrèmement grande, en début de neutralisation. Celle-ci peut d'ailleurs être plus importante que ne le laissent prévoir les calculs de l'exclusion théorique (Figures III-14 et III-15).

L'existence de tels résultats semble anormale et ne pourra recevoir d'explication plausible qu'après une étude complémentaire (Cf. Chap.IV , mobilités ioniques).

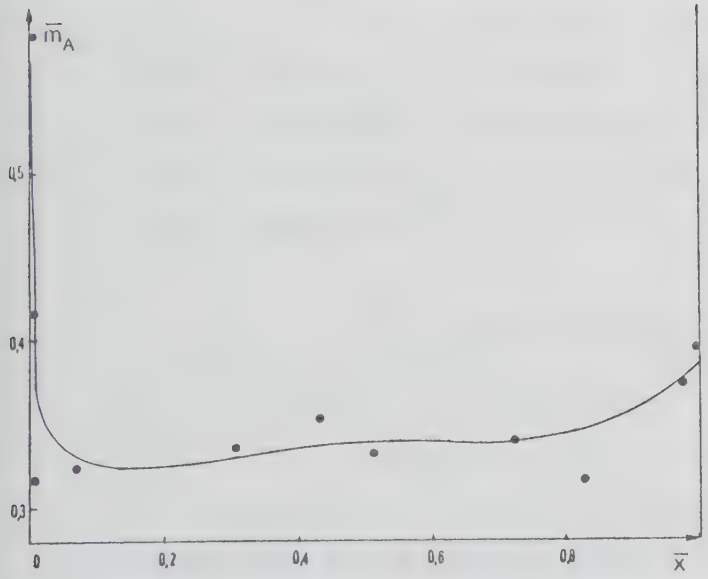


Figure III-14 :-PVA- KCl 1M

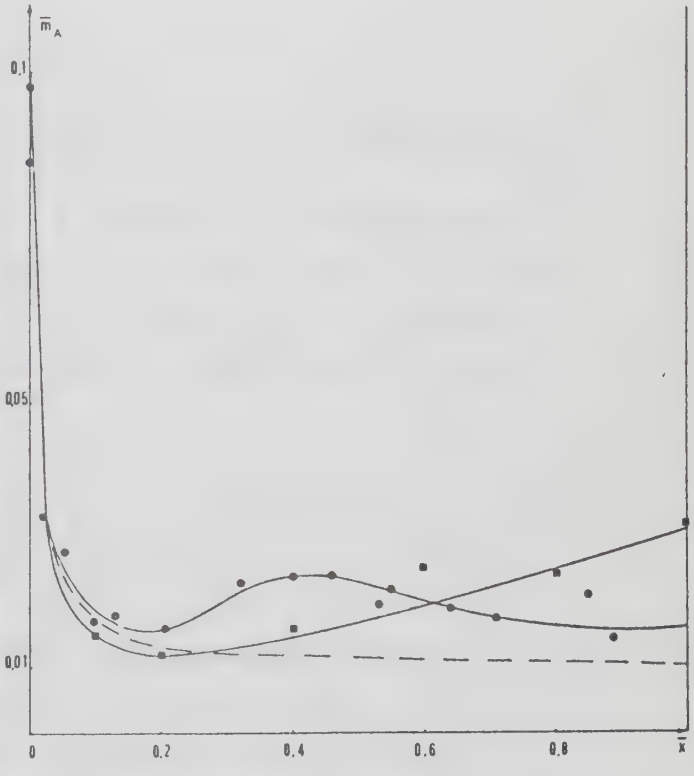


Figure III-15 :-PVA- KCl 0,1M NaCl 0,1M

Concentration interne en co-ions $\bar{m}_A$ en fonction du degré de neutralisation $\bar{x}$.

Courbes expérimentales : (——●——) NaCl ; (——■——) KCl.

Courbe théorique calculée d'après (III-13) : (— — —).

A la vue de ces seuls résultats, nous remarquons que les membranes PTFE hydrophobes absorbent l'électrolyte beaucoup plus que ne le laisse prévoir le calcul théorique et que les membranes PVA hydrophiles excluent très fortement le co-ion.

Nous pouvons cependant conclure que la différence de structure existant entre les deux types de membrane modifie profondément la nature des interactions associées avec l'absorption d'électrolyte.

II-4 - Discussion sur le coefficient d'activité apparent $\bar{\gamma}^{x}_{\pm AC}$

Pour mieux mettre en évidence les différences entre l'exclusion mesurée et l'exclusion théorique, il peut être intéressant de discuter sur les variations du coefficient de déviation Γ_{AC}, et de là sur le coefficient d'activité apparent $\bar{\gamma}^{x}_{\pm AC}$.

Pour les membranes PVA, ce coefficient suit une courbe assez proche de la même courbe calculée par METAYER pour une membrane échangeuse d'anions de PVA aminé (5).

Cependant, nous constatons que les valeurs du coefficient d'activité apparent calculées pour les membranes PVA carboxyliques sont supérieures au valeurs calculées par METAYER. (Fig.III-17). Certaines de ces valeurs sont même plus grandes que les valeurs du coefficient d'activité en solution; ces faits sont à relier aux fortes valeurs de l'exclusion examinées dans le paragraphe précédent.

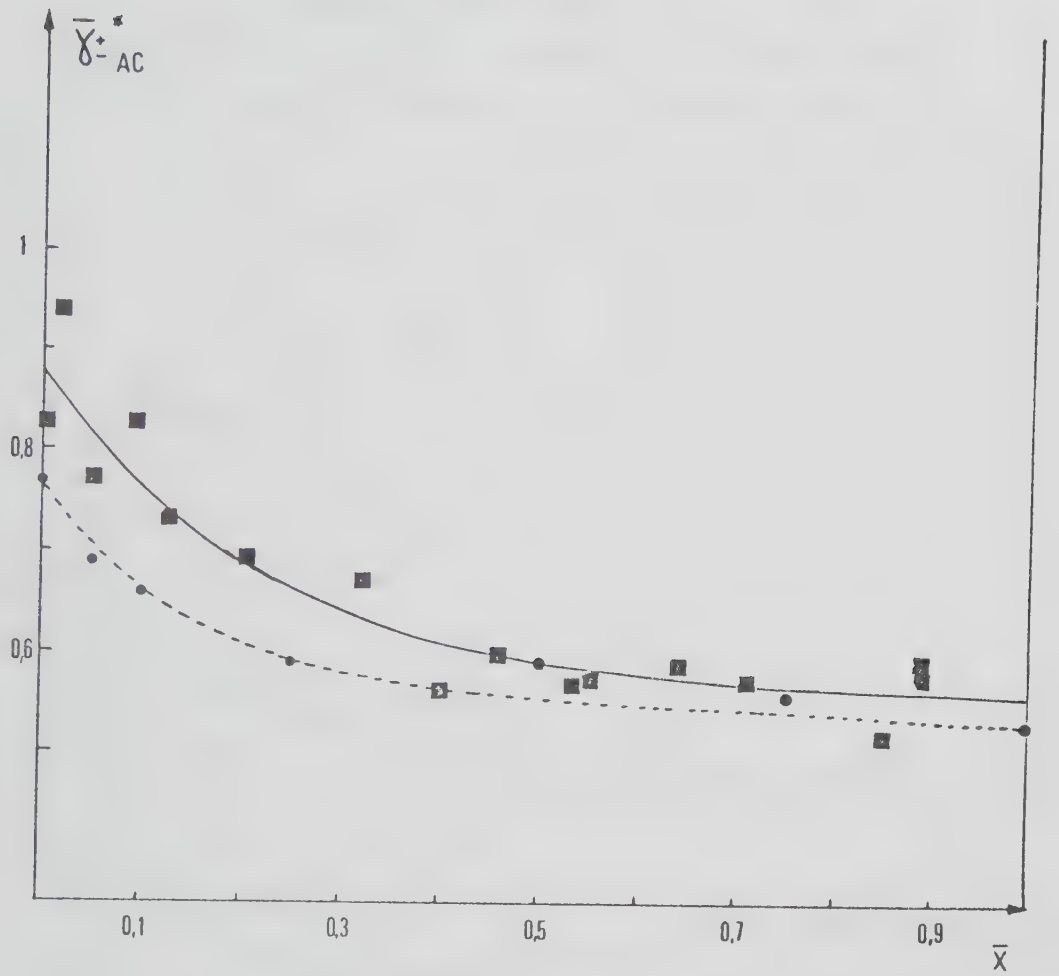


Figure III-16 :-PVA- Variation du coefficient d'activité apparent $\bar{\gamma}^{*}_{\pm AC}$ en fonction du degré de neutralisation $\bar{x}$ pour une solution de KCl 0,1M.
PVA carboxylique (——■——); PVA aminé (·····●···).

Les membranes PTFE se distinguent une fois de plus par la variation anormale d'un de ces paramètres; en effet, nous pouvons remarquer que le coefficient d'activité apparent présente une valeur minimale en début de neutralisation (Fig.III-17).

Nous pouvons noter que la variation de ce coefficient conduit à des valeurs bien plus petites que pour les membranes PVA aminées et carboxyliques.

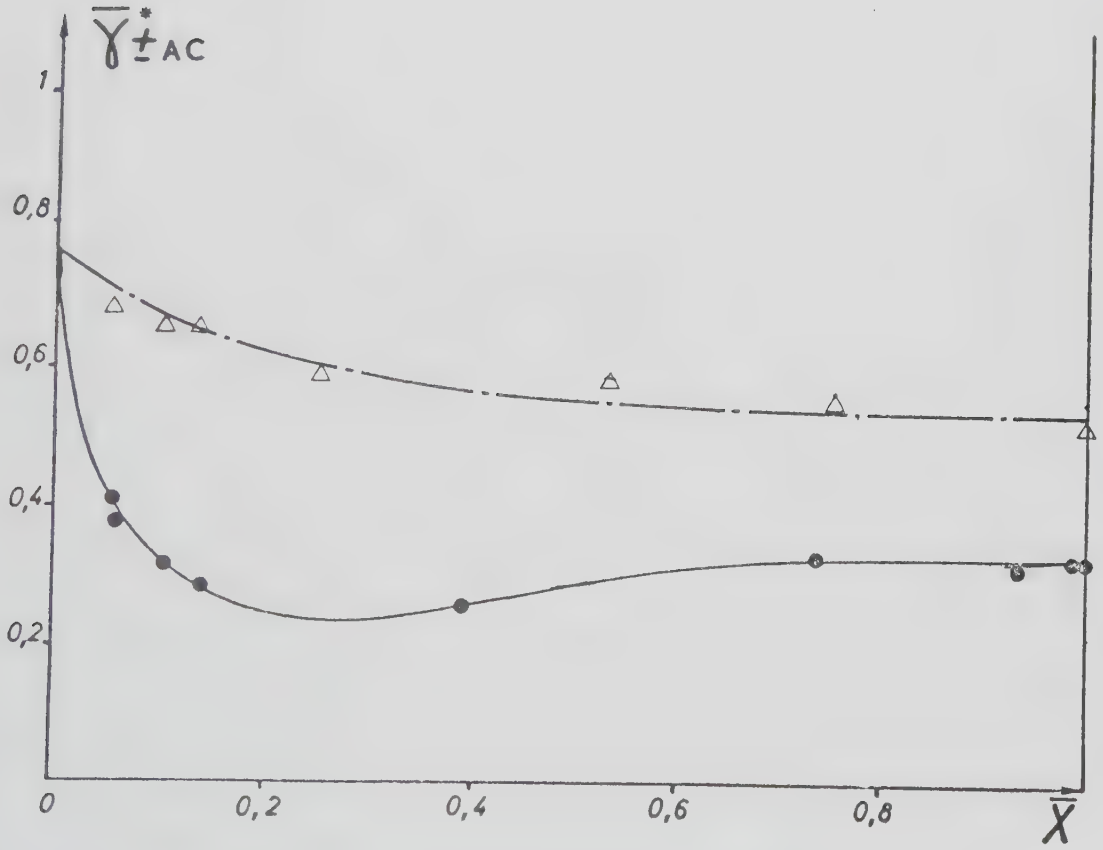


Figure III-17 :-PTFE- Variation du coefficient d'activité apparent $\overline{\gamma}^{x}_{\pm AC}$ en fonction du degré de neutralisation $\overline{x}$ pour une solution de KCl 0,1M.
PTFE (——●——) ; PVA aminé (-·-·△-·-·).

Bien que cette anomalie soit certainement à relier aux autres caractères spéciaux relatifs aux membranes PTFE, une discussion sur ces résultats pris isolément ne nous parait pas souhaitable, car trop de facteurs peuvent modifier les valeurs du coefficient d'activité apparent d'une manière incontrôlable.

Nous reprendrons cette discussion de façon plus détaillée en effectuant une synthèse de l'ensemble des résultats au cours du Chapitre IV.

Tableau III-6

Membranes PTFE - Greffage variable

KCl 1M $\bar{x} = 1$

0	1	2	3	4	5
N°	Q_p	$Q_A \cdot 10^3$	$\bar{m}_A$	$\bar{m}_A$ th.	$\bar{\gamma}^{*}_{\pm AC}$
21	0,02	/	/	/	/
22	0,18	3,8	1,03	0,18	0,25
23	0,51	3,4	0,38	0,17	0,40
24	0,60	6,1	0,48	0,17	0,36
25	0,85	4,5	0,32	0,15	0,41
26	0,89	5,6	0,30	0,19	0,48
36	1,19	6,9	0,23	0,20	0,56
30	1,22	6,4	0,26	0,18	0,50
28	1,27	8,8	0,31	0,19	0,49
29	1,35	8,4	0,26	0,19	0,51
27	1,36	7,8	0,26	0,18	0,50
31	1,37	10,0	0,26	0,21	0,54
32	1,38	8,4	0,26	0,20	0,52
37	1,60	10,4	0,29	0,19	0,48
34	1,67	9,4	0,24	0,18	0,52
35	1,68	12,4	0,36	0,18	0,42
33	1,73	12,0	0,32	0,18	0,44
38	1,78	10,8	0,25	0,18	0,51
39	2,34	13,4	0,27	0,16	0,46
40	2,50	13,1	0,22	0,17	0,53
41	2,61	13,2	0,23	0,17	0,51

Q_p Capacité en masse (meq / g de matrice)

Q_A Quantité d'ions Cl^- absorbés

$\bar{m}_A$ Molalité de l'électrolyte absorbé (meq / g d'eau de gonflement

$\bar{m}_A$th Molalité en électrolyte absorbée calculée d'après (III-13)

$\bar{\gamma}^{*}_{\pm AC}$ Coefficient d'activité apparent de l'électrolyte absorbé

Tableau III-7

Membranes PTFE - Ionisation variable

KCl M 1d2

$\bar{x}$	0,05	0,14	0,17	0,18	0,55	0,87	0,99	0,99	1,00
$Q_A \cdot 10^3$	69,0	47,5	37,5	35,7	23,0	27,7	28,5	30,5	28,7
$\bar{m}_A$	1,06	0,84	0,89	0,87	0,28	0,21	0,19	0,20	0,19
$\bar{m}_A$ th	0,74	0,42	0,28	0,26	0,18	0,18	0,18	0,18	0,18
$\bar{\gamma}^{\pm *}_{\pm AC}$	0,50	0,43	0,33	0,32	0,48	0,56	0,59	0,57	0,58

KCl 0,1 M 1d3

$\bar{x}$	0,05	0,05	0,11	0,14	0,39	0,73	0,93	0,98	1,00
$Q_A \cdot 10^3$	7,05	4,15	2,35	2,17	1,77	1,82	1,95	2,15	2,04
$\bar{m}_A$	0,102	0,063	0,039	0,036	0,022	0,013	0,012	0,012	0,012
$\bar{m}_A$ th	0,0170	0,0155	0,0067	0,0050	0,0025	0,0023	0,0021	0,0022	0,0021
$\bar{\gamma}^{\pm *}_{\pm AC}$	0,41	0,38	0,32	0,29	0,26	0,33	0,32	0,33	0,33

$\bar{x} = 1$

m_{AC}	0,01	0,03	0,1	0,3	1
$\bar{m}_A$	0,0042	0,0065	0,012	0,045	0,19

Tableau III-8

Membranes PVA - Ionisation variable

KCl 1 M

$\bar{x}$	0,01	0,07	0,31	0,43	0,51	0,72	0,83	0,98	1
Q_A	0,054	0,033	0,059	0,079	0,16	0,17	0,22	0,15	0,16
$\bar{m}_A$	0,32	0,33	0,34	0,35	0,33	0,34	0,32	0,37	0,40
$\bar{m}_A th$	0,97	0,79	0,51	0,48	0,49	0,46	0,46	0,45	0,45
$\bar{\gamma}^{*}_{\pm AC}$	1,05	0,94	0,75	0,71	0,74	0,71	0,73	0,66	0,65

KCl 0,1 M

$\bar{x}$	0	0,05	0,13	0,20	0,40	0,53	0,74	0,85	0,89
$Q_A.10^2$	0,52	0,56	0,29	0,67	0,97	1,06	1,44	1,34	1,73
$\bar{m}_A$	0,033	0,027	0,018	0,016	0,024	0,020	0,018	0,022	0,015
$\bar{m}_A th$	0,1	0,027	0,016	0,013	0,013	0,011	0,010	0,010	0,088
$\gamma^{*}_{\pm AC}$	1,33	0,77	0,73	0,69	0,56	0,57	0,58	0,52	0,60

NaCl 0,1 M

$\bar{x}$	0,05	0,2	0,4	0,6	0,8	1
$Q_A.10^2$	0,031	0,044	0,12	0,11	0,18	0,29
$\bar{m}_A$	0,015	0,012	0,016	0,025	0,024	0,032

CONCLUSION

Après avoir déterminé les capacités d'échange d'ions de nos membranes, nous nous sommes intéressés aux échanges des ions alcalins (Na^+ ou K^+) avec l'ion H^+.

Cet échange se traduit par une ionisation des sites puisque sous forme acide les groupements carboxyliques ont un coefficient de dissociation très faible.

En comparant le comportement des membranes PVA *et* PTFE *lors de leur neutralisation en présence des ions Na^+ ou K^+, nous avons mis en évidence pour les membranes* PTFE *une affinité plus marquée vis à vis de l'ion K^+, ce qui pourrait être le signe de l'existence d'associations plus fortes entre les sites carboxyliques et cet ion en début de neutralisation.*

L'étude de la molalité $\overline{x.m}_R$ nous a montré que celle celle-ci est indépendante du taux de greffage.

En fonction du degré de neutralisation, nous avons constaté qu'après une rapide augmentation la molalité reste pratiquement constante.

La charge volumique apparente (ou molarité) $\overline{x.q}_R$ nous montre au contraire un accroissement monotone en fonction du taux de greffage et en fonction du degré de neutralisation.

L'absorption d'électrolyte réglée par la loi de DONNAN est indépendante du taux de greffage.

En faisant varier le degré de neutralisation, l'exclusion augmente en même temps que l'ionisation des sites.

Pour les membranes PTFE, *l'exclusion se caractérise par un retard à l'exclusion en début de neutralisation conduisant à l'existence d'un minimum du coefficient d'activité apparent pour* $\bar{x} = 0,25$.

Les membranes PVA *possèdent une exclusion très importante, même en début de neutralisation. Elle peut être supérieure à l'exclusion théorique.*

Ces différences de comportement entre les membranes PVA *et* PTFE *montrent bien l'influence de la matrice sur les propriétés de ces membranes.*

L'existence d'un minimum du coefficient d'activité apparent pour les membranes PTFE *peut sans doute être reliée aux autres propriétés de ces membranes.*

Nous avons rassemblé ici un certain nombre de propriétés des membranes PVA *et* PTFE. *Une discussion détaillée ne pouvant se faire qu'après des études complémentaires, mesures de conductivité par exemple, nous la reporterons au Chapitre IV.*

CHAPITRE IV

CHAPITRE IV

INTRODUCTION

lère Partie - Conductivités

I - GENERALITES

II- RESULTATS - DISCUSSION

II-1 - Influence de la force ionique

II-2 - Influence du taux de greffage et du degré de neutralisation

II-3 - Influence de la charge volumique apparente

II-31-Choix du paramètre

II-32-Résultats

II-33-Etude comparative

2ème Partie - Interactions avec le polyion et ionisation

I - Rappel des résultats

II- Evaluation de l'ionisation effective

III-Discussion sur le coefficient d'activité apparent

IV- Influence des interactions liées à la matrice sur l'ionisation

CONCLUSION

INTRODUCTION

Les résultats des deux précédents chapitres nous ont permis de mettre en évidence des propriétés d'équilibre intéressantes concernant les deux types de membranes étudiées.

Avec les membranes PTFE, nous avons vu qu'il était possible de modifier la densité de charge en faisant varier soit l'ionisation, soit le taux de greffage des échantillons utilisés.

D'autre part, des différences notables, dues à la matrice,ont été observées sur les propriétés étudiées.

Ceci nous a amené à émettre des hypothèses concernant l'existence d'associations entre les ions compensateurs et les sites carboxyliques.

Dans le but de vérifier la validité de ces hypothèses, nous allons dans un premier temps étudier la mobilité des espèces ioniques sous l'action d'un champ électrique, par l'intermédiaire des conductivités de membrane.

En effet, la formation d'associations se traduit par une diminution de la mobilité des ions compensateurs associés, donc par un abaissement de la conductibilité spécifique des membranes.

Dans une deuxième partie, nous rassemblerons les différents résultats acquis et par comparaison entre les différents types de membranes à notre disposition, nous essaierons de montrer que les hypothèses avancées concernant l'existence d'associations sont liées à des phénomènes de structure, et plus particulièrement aux interactions reliées à la nature de la matrice.

1ère Partie - CONDUCTIVITES

I - GENERALITES

La présence d'espèces mobiles chargées à l'intérieur d'une membrane échangeuse d'ions permet de prévoir une certaine conduction lorsque la membrane est soumise à l'action d'un champ électrique.

Dans le précédent chapitre, nous avons étudié l'échangeur d'ions comme une structure homogène de même type qu'une solution d'électrolyte.

En considérant un comportement identique vis à vis de la conduction électrique, on appliquera pour les membranes un traitement similaire à celui employé en solution.

La conductivité d'un matériau est principalement fonction de la concentration et de la mobilité des porteurs de charges qu'il contient.

Dans une membrane, la conductivité résulte de termes de convection (contribution des charges fixes à la conduction par électroosmose) et de la migration des ions mobiles (ions compensateurs et co-ions) soumis à l'influence du champ électrique.

Nous négligerons les termes de convection qui sont inférieurs à l'erreur commise sur les mesures de conductivité.

Cependant, dans une membrane, les ions doivent migrer dans le liquide interstitiel baignant des ilôts constitués par la matrice. Ainsi la conductivité s'effectue selon un parcours d'autant plus sinueux que la membrane est peu gonflée.

Cette différence entre la membrane et une solution d'électrolyte se traduit par un terme de tortuosité du milieu. La mobilité des espèces ioniques exprimée ainsi sera une valeur efficace ne tenant compte que de la composante parallèle au champ électrique. Tout se passe comme si le déplacement s'exerçait dans tout le milieu, conformément au modèle homogène à deux phases (Chap.I p.8).

La présence de charges fixes dans les membranes modifie de façon notable la mobilité des ions. Celle-ci peut s'effectuer selon des modes variables dépendant des conditions internes à l'échangeur d'ions.

Quand la concentration en sites chargés est importante, les trois modes de conduction faisant intervenir les sites sont prépondérants; dans le cas contraire la mobilité ionique de solution à solution est favorisée (Fig.IV-1).

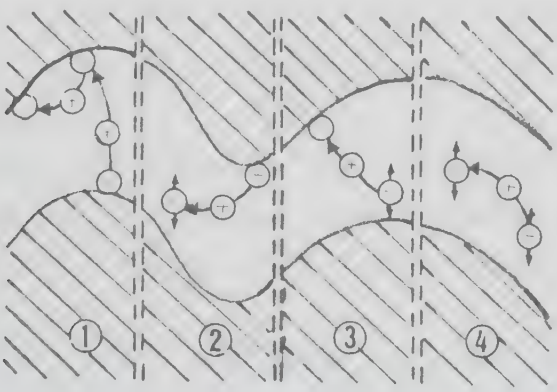
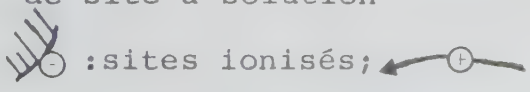


Figure IV-1 :Mobilité des ions compensateurs :

-1- de site à site -3- de solution à site

-2- de site à solution -4- de solution à solution



Les travaux effectués sur des membranes fortement acides ou basiques montrent l'influence d'un certain nombre de facteurs sur la mobilité des espèces ioniques :

- le rayon ionique hydraté (45),
- le gonflement et le degré de réticulation qui agissent sur le volume fractionnaire des pores(46),
- la concentration en charges fixes ionisées (47),
- la composition du liquide interstitiel, qui est liée à la concentration de la solution de l'électrolyte d'équilibre (48 à 51),
- les interactions s'exerçant entre les espèces mobiles, le polyion et la matrice.

- Limite de validité des mesures de conductivité

De très nombreuses méthodes de détermination des résistances électriques de membranes échangeuses d'ions ont été décrites dans la littérature; on peut les ranger en trois catégories :

(1) - Courant alternatif, avec contact membrane-électrode
(2) - Courant alternatif, sans contact membrane-électrode
(3) - Courant continu, sans contact membrane-électrode

PRIGENT (25) a discuté les avantages et les inconvénients des différentes méthodes. Même avec des montages très sophistiqués, il semble difficile actuellement d'accéder à une valeur de la conductibilité spécifique qui soit exactement représentative de la mobilité des ions dans une membrane.

Dans toute méthode, il existe des erreurs systématiques qui lui sont inhérentes. Les sources d'erreurs les plus importantes proviennent de la difficulté de définir avec précision le champ électrique dans le système de mesure, et plus particulièrement dans la membrane.

Cependant, si la dispersion des résultats expérimentaux est faible, des variations de la conductivité peuvent devenir assez représentatives pour pouvoir apprécier des modifications telles que changement de l'ionisation des sites ou formation d'associations.

Pour notre part, nous avons utilisé la méthode (1), déjà employée par SPIEGLER et CORYELL (52).

La mesure s'effectue dans le sens longitudinal, le champ électrique étant appliqué dans le plan de la membrane.

Les sources d'erreurs possibles sont :

- le passage de la conduction électronique à la conduction ionique au niveau du contact membrane-électrode,
- une mauvaise définition des dimensions de l'échantillon, plus particulièrement de l'épaisseur réelle qui peut être assez mal connue (épaisseur non uniforme, surface rugueuse, cavernes microscopiques profondes),
- essorage de l'électrolyte superficiel.

Cette méthode a l'avantage d'être très rapide et de pouvoir s'insérer parmi d'autres mesures, réalisées dans des conditions d'équilibre identiques.

La rapidité des déterminations permet également une certaine répétition et ainsi l'élimination des valeurs douteuses.

II - RESULTATS - DISCUSSION

II-1 - Influence de la force ionique

L'influence de la force ionique de la solution d'équilibre sur la conductivité des membranes PTFE en présence de KCl est peu importante (Fig.IV-2). Elle se traduit par une légère diminution de la conductivité aux fortes concentrations en KCl, ce qui a également été observé pour les membranes PVA en présence de KCl et de NaCl (Tableaux IV-1 et IV-2).

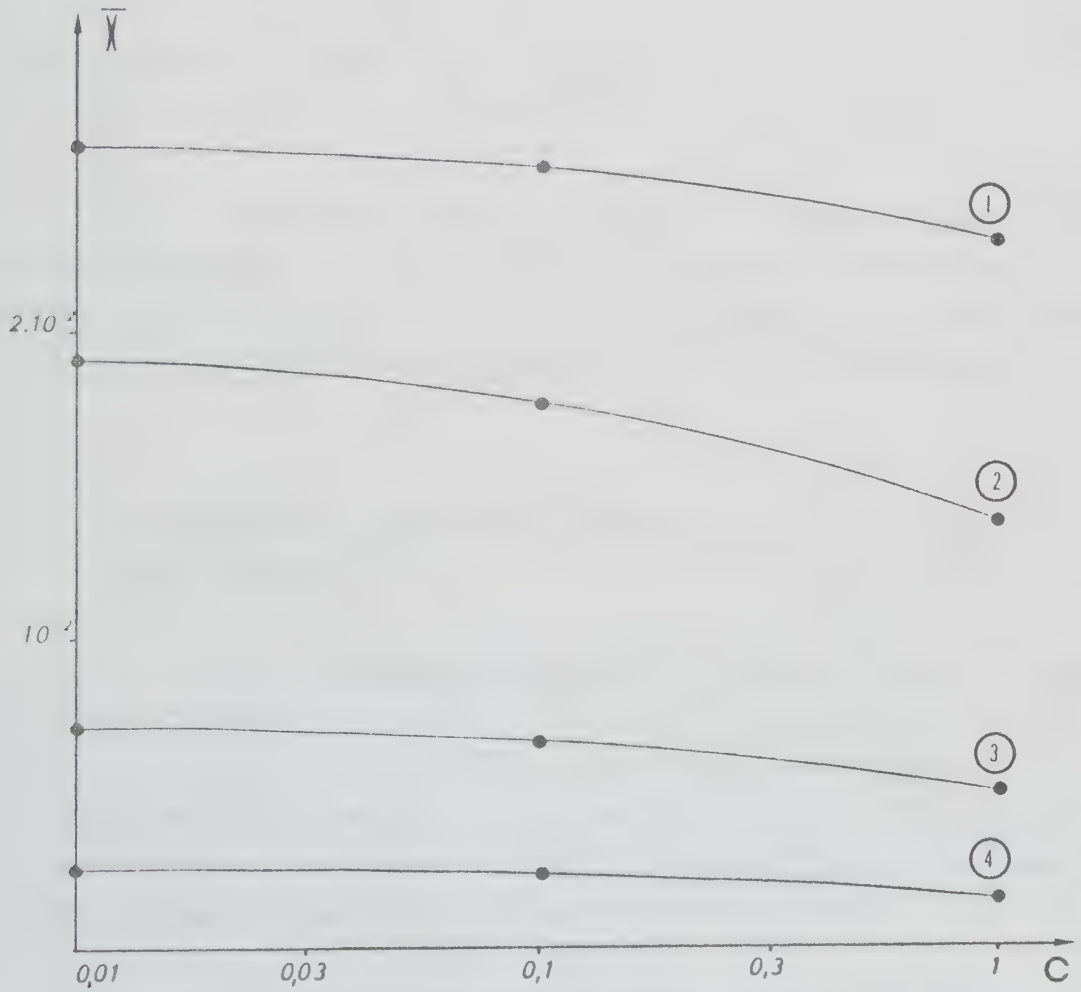


Figure IV-2 :-PTFE- Conductivités $\overline{\chi}$ en fonction de la concentration en KCl de la solution d'équilibre pour les degrés de neutralisation :
(-1-) $\overline{x} = 1$; (-2-) $\overline{x} = 0,75$; (-3-) $\overline{x} = 0,45$; (-4-) $\overline{x} = 0,25$

Apparemment, un tel phénomène est contradictoire avec les résultats habituellement observés sur les membranes échangeuses d'ions (5)(25)(53) puisque l'augmentation de la force ionique tend à provoquer une élévation de la conductivité.

En fait, les variations de conductivité avec la force ionique sont la résultante de plusieurs facteurs antagonistes.

En effet, la diminution de gonflement provoque une élévation de la densité de charge, ce qui favorise la mobilité des ions; il faut y ajouter une augmentation de la concentration en électrolyte absorbé dont la participation à la conductivité, bien que restant faible, ne peut plus être considérée comme négligeable pour des fortes concentrations de la solution d'équilibre.

Cependant ces effets sont contrariés par une augmentation de la tortuosité aux faibles gonflements; les ions ayant plus de difficulté à migrer, cela peut être suffisant pour diminuer la conductivité des membranes.

II-2 - Influence du taux de greffage et du degré de neutralisation

Sur les membranes PTFE, l'augmentation du nombre de sites greffés (Fig.IV-3) ainsi que du nombre de sites neutralisés par l'ion K^+ (Fig.IV-4) conduit à des valeurs relativement élevées de la conductivité ($2{,}5.10^{-2}\ \Omega^{-1}.cm^{-1}$) comparativement aux conductibilités spécifiques des membranes commerciales couramment utilisées (25)(53)(54).

A faible degré de neutralisation ($\bar{x} = 0{,}2$), la conductivité de la membrane équilibrée avec une solution de KCl 1M est nettement plus élevée qu'en présence de solutions diluées.

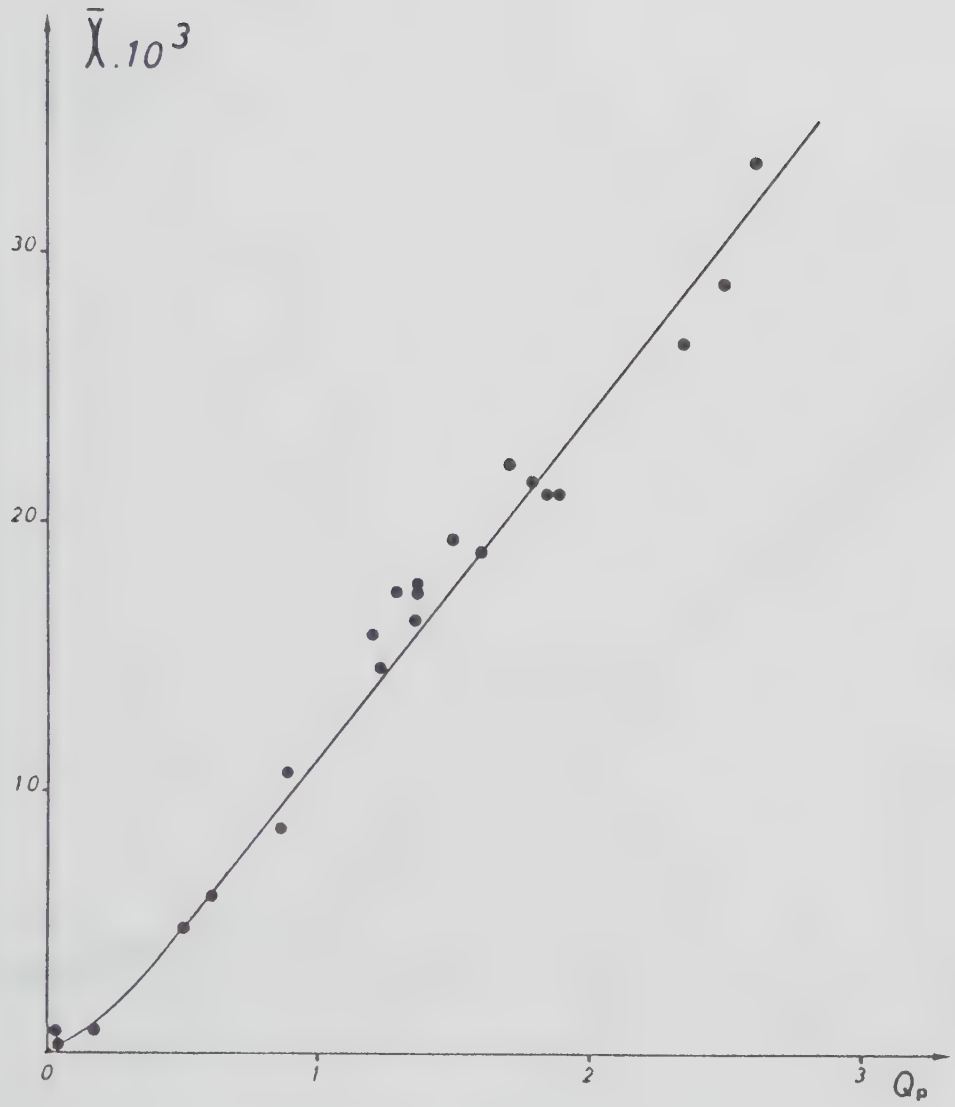


Figure IV-3 :-PTFE- Variation de la conductivité $\bar{\chi}$ en fonction de la capacité en masse Q_p (greffage variable, $\bar{x}$ = 1) KCl 0,1M.

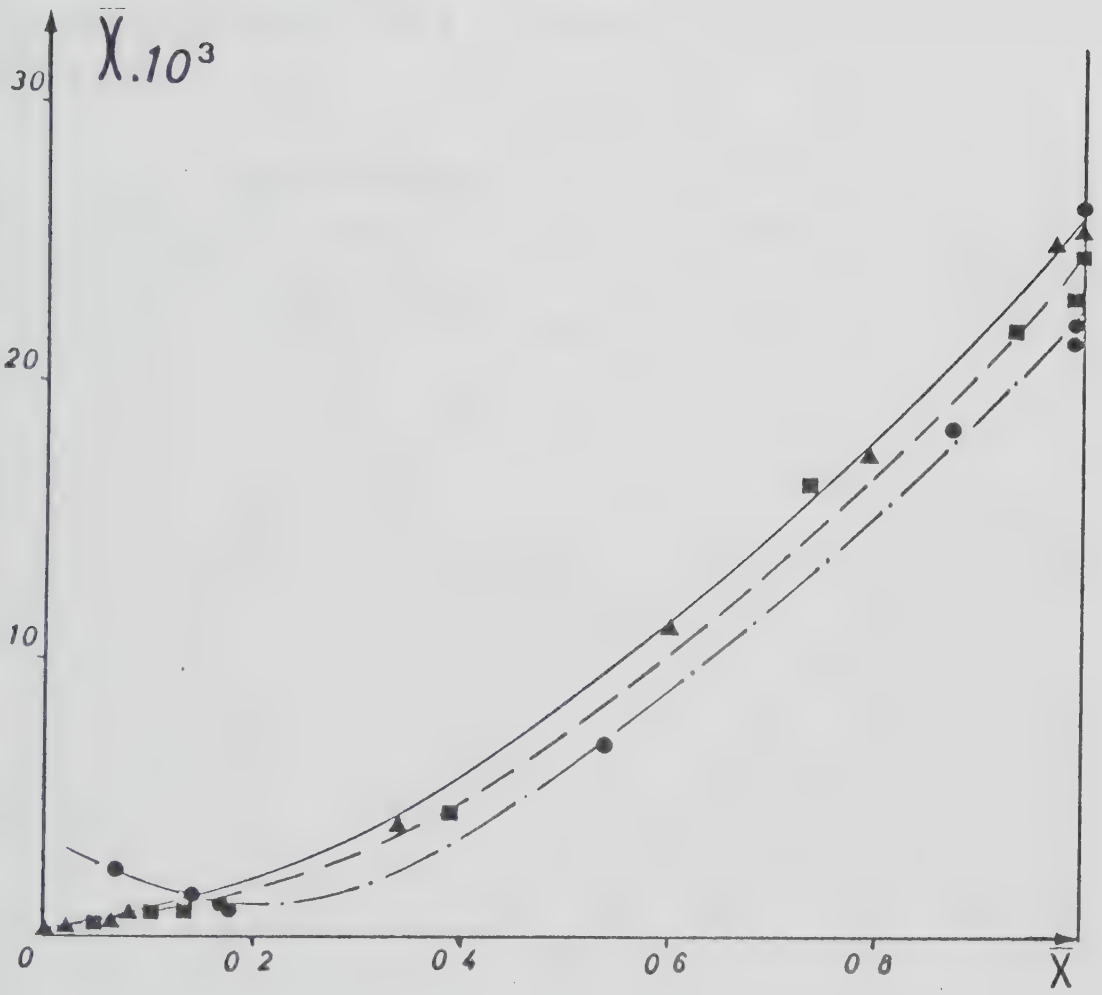


Figure IV-4 :-PTFE- Variation de la conductivité $\bar{\chi}$ en fonction du degré de neutralisation $\bar{x}$.

Concentrations en KCl :

(—·—●—·—) 1M ; (— — ■— —) 0,1M ; (——▲——) 0,01M.

Dans ces conditions de force ionique élevée, la concentration en ions H^+ dans la solution est importante (pH < 2) et,l'exclusion étant faible, les ions H^+ pénètrent plus facilement dans la membrane.

Donc, la conductivité en début de neutralisation est principalement due à l'électrolyte absorbé (mélange KCl + HCl).

Les membranes PVA ont une conductivité environ deux fois et demi plus petite que les membranes PTFE équilibrées dans des solutions du même ion à la même concentration (KCl 0,1M) à neutralisation complète ($\bar{\chi} = 10^{-2}\ \Omega^{-1}.cm^{-1}$) (Fig.IV-5)

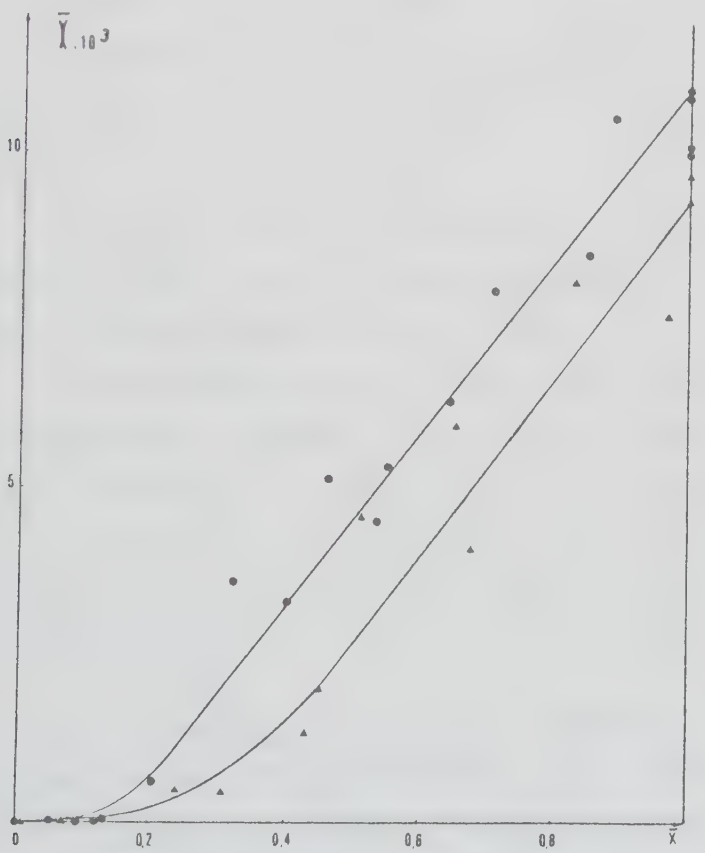


Figure IV-5 :-PVA- Variation de la conductivité $\bar{\chi}$ en fonction du degré de neutralisation $\bar{x}$.
Concentrations en KCl :(▲) 1M ; (●) 0,1M.

Il convient de remarquer que sous forme peu ionisée , les membranes PVA ont une conductivité extrèmement réduite ($\overline{\chi} < 10^{-5}\ \Omega^{-1}.cm^{-1}$).

La dispersion des points expérimentaux est due essentiellement à la diversité de l'échantillonage.

II-3 - Influence de la charge volumique apparente $\overline{x.q_R}$

II-31 - Choix du paramètre

La conductivité exprimée par rapport au nombre de sites salifiés est une bonne approche pour caractériser une membrane vis à vis du milieu externe; cela permet de juger des qualités d'une membrane pour une utilisation quelconque mettant en jeu ce type de propriété.

Cependant, on ne peut rendre compte ainsi des relations existant entre le milieu interne à l'échangeur d'ions et la conductivité.

La recherche d'un paramètre interne,compatible avec la conductivité, nous a d'abord amenés à éliminer la molalité en ions compensateurs $\overline{x.m_R}$.

La conductivité ne dépend pas de la molalité en ions compensateurs puisque celle-ci ne varie pratiquement pas quand la conductivité augmente de façon régulière.

D'autre part, il ne s'agit pas de mesures homogènes entre elles : la molalité se rapporte à l'eau de gonflement,la conductivité au volume d'échangeur gonflé.

En revanche, rien ne nous empêche d'effectuer des comparaisons avec la concentration en ions compensateurs exprimée en molarité (ou charge volumique apparente $\overline{x.q_R}$).

En plus du caractère homogène existant entre les deux paramètres conductivité et molarité, la charge volumique apparente nous a permis de comparer les résultats à greffage et à ionisation variable à l'aide de ce paramètre unique.

II-32 - Résultats

Pour les membranes PTFE à greffage variable, l'aspect de la courbe montre que l'augmentation de la conductivité est moins importante pour les petites valeurs de la charge volumique apparente (Fig.IV-6).

On peut expliquer cela par l'existence d'une tortuosité plus importante aux faibles taux de greffage, la proportion de matrice inerte étant plus grande dans ces conditions. Par la suite,l'augmentation de la proportion relative des pores s'accentuant, la pente de la courbe devient plus grande et tend vers une limite.

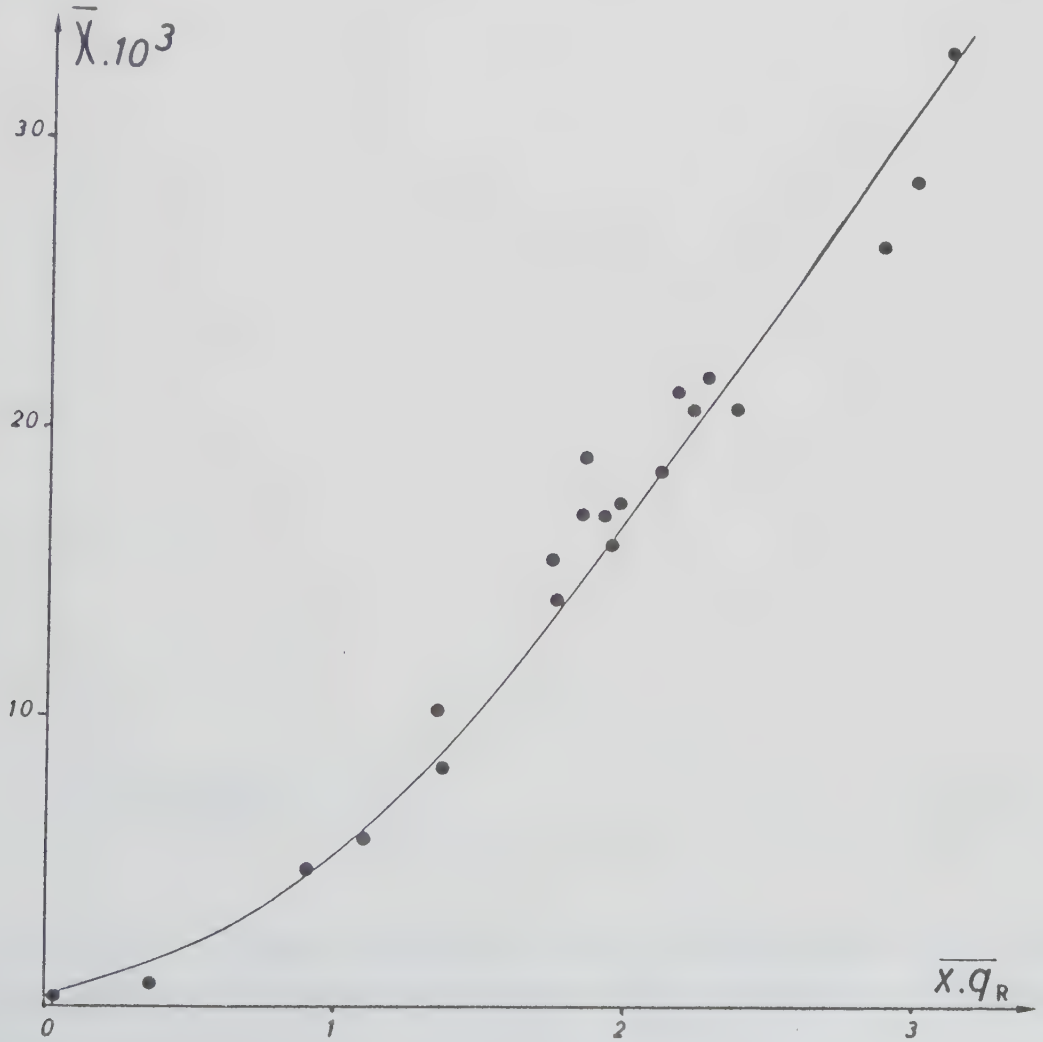


Figure IV-6 :-PTFE- Variation de la conductivité $\overline{\chi}$ en fonction de la charge volumique apparente $\overline{x.q_R}$ (greffage variable, $\overline{x}$ = 1) KCl 0,1M.

Les courbes tracées dans le cas des membranes PTFE à ionisation variable (Fig.IV-7) ont une allure assez semblable à la courbe précédente.

On ne constate pas d'écarts significatifs en présence de KCl 0,01M et KCl 0,1M. Aux plus fortes concentrations (KCl 1M), la courbe est plus basse, montrant une conductivité plus petite à même molarité. On retrouve le même ordre que pour les résultats en fonction du degré de neutralisation.

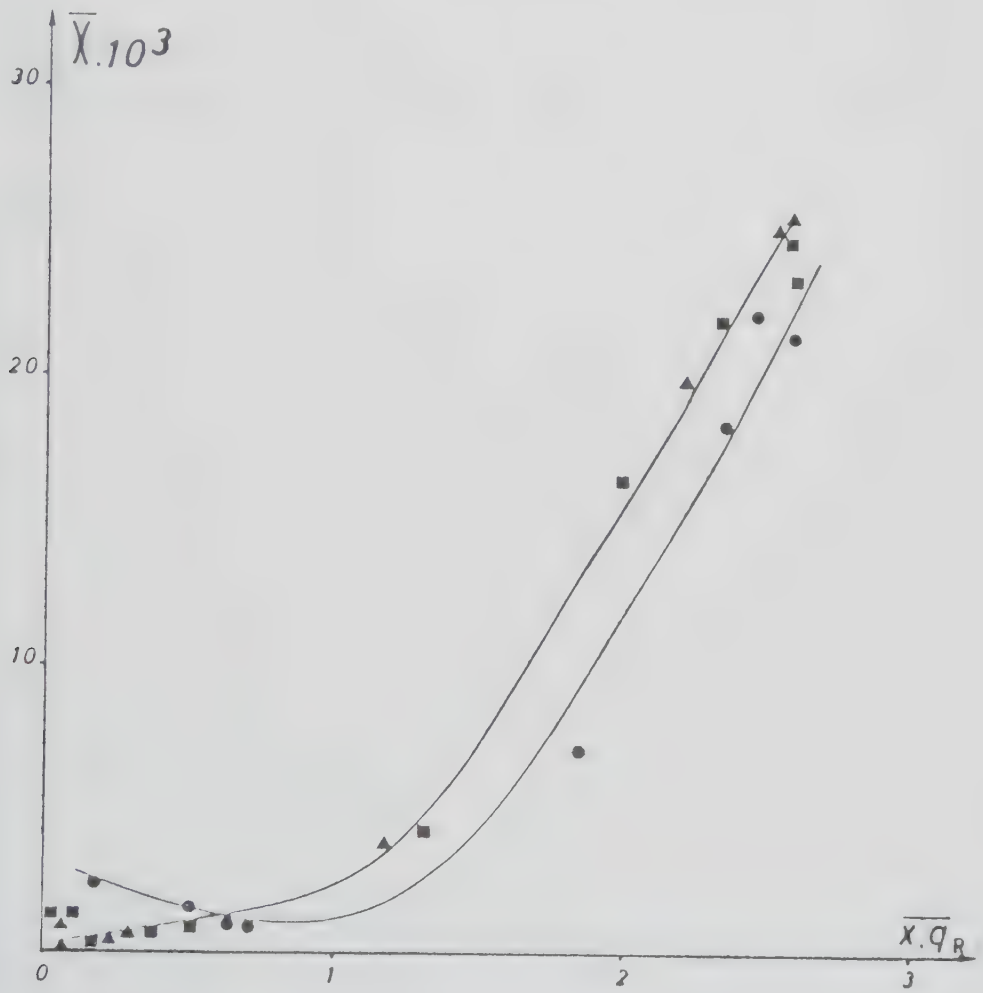


Figure IV-7 :-PTFE- Variation de la conductivité $\overline{\chi}$ en fonction de la charge volumique apparente $\overline{x.q_R}$ (ionisation variable)
Concentrations en KCl : (●) 1M ; (■) 0,1M ; (▲) 0,01M.

Pour les membranes PVA, nous constatons que les courbes ont toujours la même allure que pour les cas précédents :augmentation de la pente tendant assez rapidement vers une limite (Fig.IV-8)

En présence de KCl 0,1M, la conductivité est toujours plus grande qu'en présence de KCl 1M, à même charge volumique apparente.

Nous avons remarqué que,pour ces membranes, la grande dispersion des résultats,observée en fonction du degré de neutralisation, se trouve dans ce cas assez atténuée. Il semble donc que les deux paramètres choisis, la conductivité et la charge volumique apparente, sont homogènes et qu'ainsi les résultats sont plus significatifs.

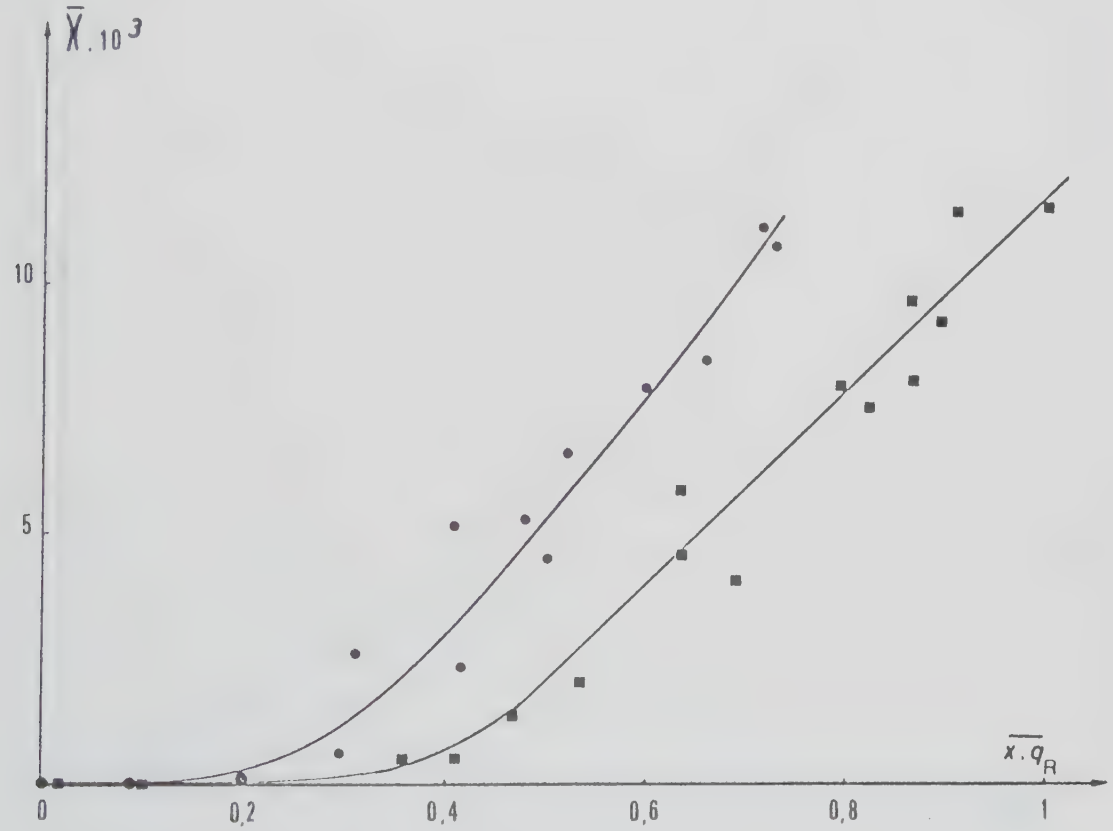


Figure IV-8 :-PVA- Variation de la conductivité $\overline{\chi}$ en fonction de la charge volumique apparente $\overline{x.q_R}$ (ionisation variable) Concentrations en KCl : (■) 1M ; (●) 0,1M.

II-33 - Etude comparative

Puisque la charge volumique apparente nous permet de nous affranchir des différentes manières d'exprimer la quantité de charges ionisées (taux de greffage et degré de neutralisation), nous avons rassemblé sur la Figure IV-9 les résultats des trois types d'échantillons étudiés en présence de KCl 0,1M en fonction de ce même paramètre.

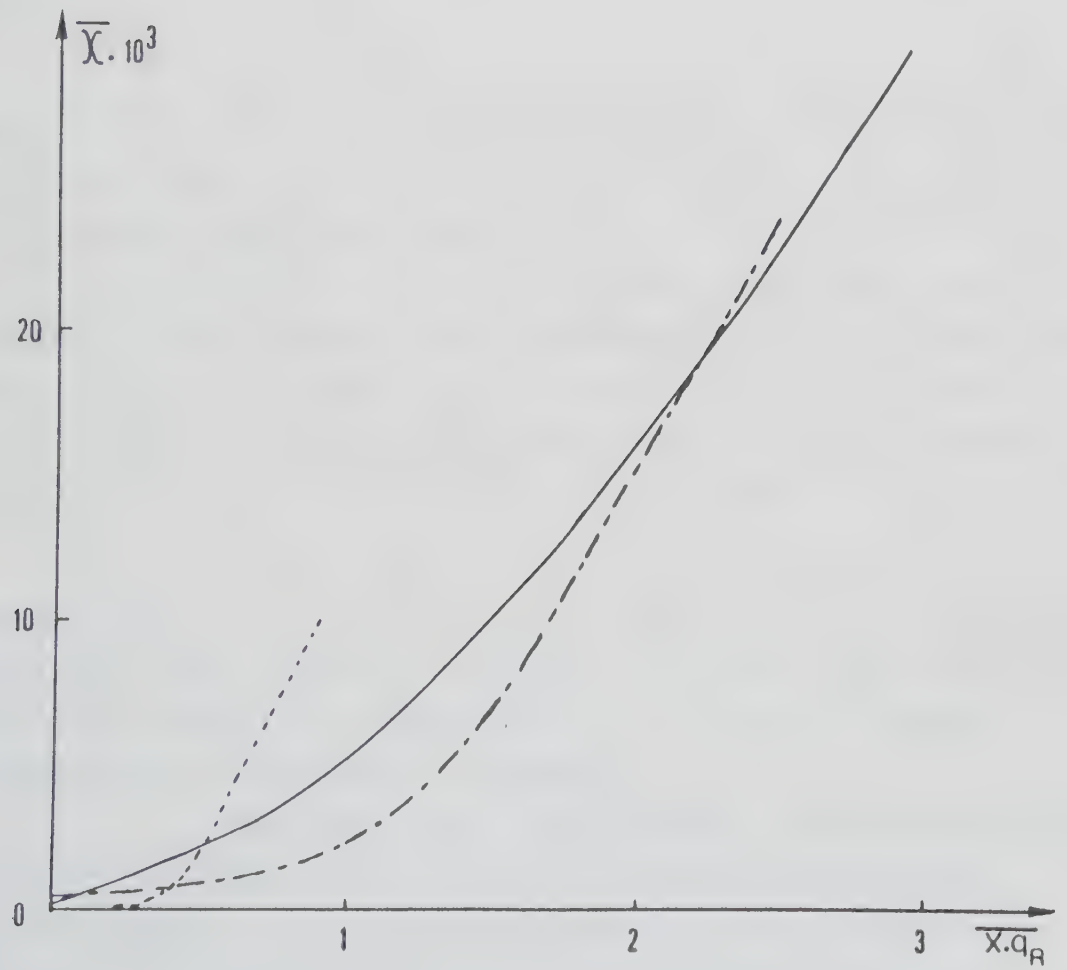


Figure IV-9 : Variation de la conductivité $\overline{\chi}$ en fonction de la charge volumique apparente $\overline{x.q_R}$ pour les trois types d'échantillons en présence de KCl 0,1M :
PTFE à greffage variable : (————)
PTFE à ionisation variable : (— - — - —)
PVA à ionisation variable : (----------)

Les remarques qui peuvent être faites à propos de ces courbes concernent :

1 - la variation relative de la conductivité pour les membranes PVA et PTFE : -a- pour $\overline{x.q}_R < 0,4$
-b- pour $\overline{x.q}_R > 0,4$

2 - pour les membranes PTFE, la concavité de la courbe à ionisation variable plus prononcée que la courbe à greffage variable.

1-a-

Pour des charges volumiques apparentes $\overline{x.q}_R < 0,4$, nous observons que les membranes PVA ont des conductivités environ 100 fois plus petites que les conductivités des membranes PTFE.

Ce fait est d'autant plus surprenant que la teneur en eau augmente plus rapidement pour les membranes PVA. D'ailleurs, même en milieu acide, où fortuitement le gonflement est identique pour les deux types de membranes, on constate une grande différence de conductivité.

On pourrait attribuer cette différence à la concentration en électrolyte absorbé beaucoup plus petite pour les membranes PVA. En effet, aux très faibles degrés de neutralisation,la conductivité est essentiellement assurée par l'électrolyte absorbé.

Cependant, pour des charges volumiques apparentes proches de $\overline{x.q}_R = 0,4$, le degré de neutralisation est voisin de $\overline{x} = 0,35$; à un tel degré de neutralisation,en milieu KCl 0,1M, la part de l'électrolyte absorbé sur la conductivité peut être considérée comme négligeable devant l'ionisation des sites.

Pour tenter de résoudre ce problème, nous avons été amenés à poser l'hypothèse qu'il existe une partie de l'eau de gonflement liée et fortement structurée autour des fonctions alcool .

Dans ce cas, l'importance du liquide interstitiel serait moindre et le facteur de tortuosité augmenté d'autant. Cela expliquerait les très faibles conductivités de membranes que nous avons constatées.

D'autres observations effectuées sur ces membranes nous ont permis de donner plus de poids à cette hypothèse, car celle-ci peut leur donner une explication valable.

Expérimentalement, nous avons constaté que l'exclusion du co-ion pour les membranes PVA était très forte, même en début de neutralisation.

Pour comprendre une telle exclusion, il faudrait supposer l'existence de fortes interactions dues aux charges ionisées, ce qui conduirait à des conductivités importantes; ce n'est pas le cas.

Si on reprend l'hypothèse de l'eau liée aux fonctions alcool, ces fortes exclusions s'expliquent par le fait que l'état de référence utilisé est mauvais.

En effet, si une partie de l'eau de gonflement est liée, la quantité de co-ions présents dans la membrane baignent dans une masse d'eau plus petite, donc la concentration réelle des co-ions se trouverait être supérieure à ce que nous avons calculé dans le Chapitre III.

De ce fait, les membranes PVA auraient une exclusion diminuée, ce qui serait mieux en accord avec les résultats observés par ailleurs sur les membranes à ionisation variable PTFE et PVA aminé (5).

Pour conforter cette hypothèse de l'eau liée on peut signaler que le séchage complet des membranes PVA est très difficile et très long à atteindre.

Cela signifierait qu'il existe de fortes interactions du matériau avec l'eau contenue dans la membrane et que les fonctions alcool, fortement hydrophiles, pourraient très bien être à l'origine de ces interactions.

1-b-

Au contraire, pour $\overline{x.q_R} > 0,4$, on constate que les membranes PVA sont intrinsèquement bien meilleures conductrices du courant électrique que les membranes PTFE. Il faut sans doute y voir une conséquence de la très grande facilité de gonflement des membranes PVA qui favorise la migration des ions mobiles au sein du matériau.

Cependant, l'allure pratiquement parallèle des deux courbes laisse prévoir que dans ces régions ce n'est plus la tortuosité qui contrôle la migration des ions.

Lorsque les matériaux étudiés présentent de trop grande différences de gonflement, le paramètre $\overline{x.q_R}$ ne présente plus un intérêt comparatif absolu pour discuter de la mobilité des ions.

2-

Bien que les échantillons à greffage et à ionisation variable n'aient pas été préparés dans les mêmes conditions d'irradiation, on constate qu'à neutralisation complète $\overline{x} = 1$, leur conductivité en fonction de la charge volumique apparente est comparable.Donc, dans ce cas l'utilisation du paramètre $\overline{x.q_R}$ pour comparer les deux types d'échantillons parait valable

Pour des charges volumiques apparentes plus petites, on constate que la courbe à ionisation variable passe sous la courbe à greffage variable.

On ne peut plus dans ce cas mettre en avant le facteur de tortuosité puisque pour une charge volumique apparente égale la teneur en eau de gonflement est supérieure pour les échantillons à ionisation variable (Fig.IV-10). Ce ne sont donc pas des facteurs mécaniques qui créent la différence de mobilité des ions.

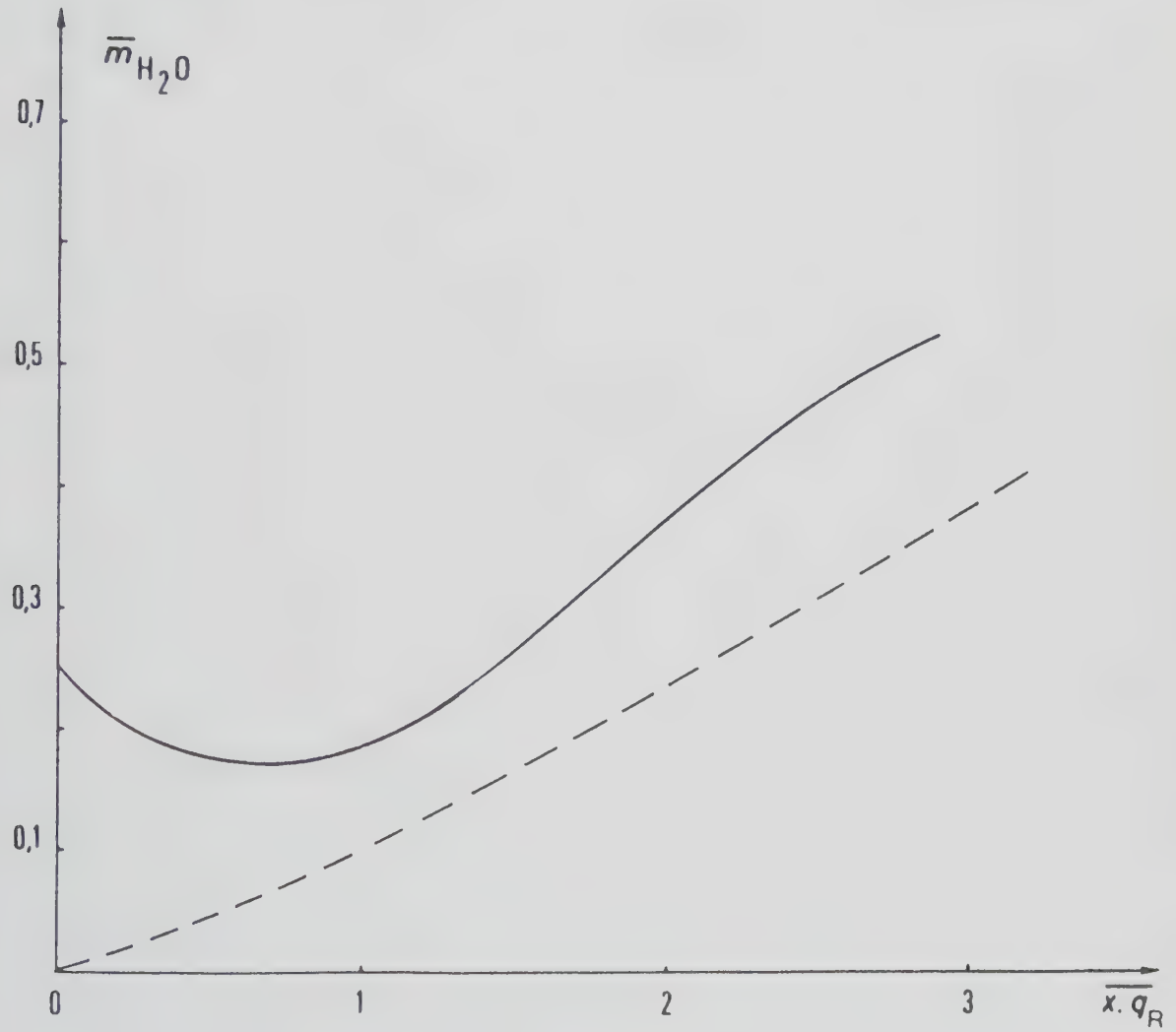


Figure IV-10 :-PTFE- Variation de la teneur en eau de gonflement $\overline{m}_{H_2O}$ en fonction de la charge volumique apparente $\overline{x.q_R}$ pour KCl 0,1M.

Ionisation variable : (————————)

Greffage variable : (— — — — — —)

En reprenant une hypothèse déjà formulée par ailleurs, la formation d'associations entre les sites et les ions K^+ en début de neutralisation pourrait expliquer la diminution de mobilité des ions, donc de la conductivité, des membranes à ionisation variable par rapport aux échantillons à greffage variable.

Face à une telle série de faits convergents concernant la formation d'associations, il nous paraît utile d'approfondir cette discussion en rassemblant et en comparant l'ensemble de ces phénomènes.

Tableau IV-1

Membranes PTFE - Greffage variable

KCl 0,1 M $\overline{x}$= 1

0	1	2
N°	Q_p	$\overline{\chi}.10^3$
21	0,02	0,03
22	0,18	0,95
23	0,51	4,8
24	0,60	5,9
25	0,85	8,3
26	0,89	10,4
36	1,19	15,5
30	1,22	14,2
28	1,27	17,2
29	1,35	17,2
27	1,36	17,5

0	1	2
N°	Q_p	$\overline{\chi}.10^3$
31	1,37	17,1
32	1,38	19,1
37	1,60	18,6
34	1,67	21,9
35	1,68	20,8
33	1,73	20,8
38	1,78	21,2
39	2,34	26,4
40	2,50	28,8
41	2,61	33,2

Q_p Capacité en masse

$\overline{x}$ Degré de neutralisation

$\overline{x.q_R}$ Charge volumique apparente

$\overline{\chi}$ Conductivité ($\Omega^{-1}.cm^{-1}$)

Tableau IV-2

Membranes PTFE - Ionisation variable

KCl 1M 1d2

$\bar{x}$	0,05	0,14	0,17	0,18	0,55	0,87	0,99	0,99	1,00
$\overline{x.q_R}$	0,18	0,51	0,65	0,70	1,85	2,37	2,48	2,62	2,19
$\overline{\chi}.10^3$	2,6	1,7	1,1	0,9	7,1	18,6	22,3	21,5	26,6

KCl 0,1M 1d3

$\bar{x}$	0,05	0,05	0,10	0,14	0,39	0,73	0,93	0,98	1,00
$\overline{x.q_R}$	0,17	0,18	0,39	0,52	1,32	2,05	2,36	2,60	2,59
$\overline{\chi}.10^3$	0,4	0,6	0,9	1,1	4,3	16,5	22,1	23,5	24,9

KCl 0,01M 1d4

$\bar{x}$	0	0,02	0,07	0,08	0,34	0,60	0,79	0,97	1,00
$\overline{x.q_R}$	0	0,08	0,23	0,31	1,18	1,80	2,22	2,54	2,58
$\overline{\chi}.10^3$	0,2	0,3	0,5	0,7	3,9	11,8	19,9	25,3	25,7

Tableau IV-3

Membranes PVA - Ionisation variable

KCl 1 M PVA

$\bar{x}$	0,01	0,07	0,31	0,43	0,51	0,72	0,83	0,98	1,0
$\overline{x.q_R}$	0,014	0,10	0,36	0,47	0,63	0,80	0,87	0,82	0,87
$\bar{\chi}.10^3$	$2,2.10^{-3}$	$2,5.10^{-3}$	0,47	1,35	4,5	7,8	8,1	7,6	9,7

KCl 0,1 M PVA

$\bar{x}$	0	0,05	0,13	0,20	0,40	0,53	0,71	0,85	0,89
$\overline{x.q_R}$	0	0,09	0,19	0,29	0,42	0,50	0,60	0,66	0,73
$\bar{\chi}.10^3$	$7,4.10^{-3}$	72.10^{-3}	0,017	0,63	3,3	4,5	8,0	8,6	10,6

Tableau IV-4

Membranes PVA - Ionisation variable

NaCl M		NaCl 0,1 M		NaCl 0,01 M	
$\bar{x}$	$\bar{\chi}.10^3$	$\bar{x}$	$\bar{\chi}.10^3$	$\bar{x}$	$\bar{\chi}.10^3$
0,05	0,45	0,005	0,026	0,01	$2,2.10^{-3}$
0,12	0,70	0,01	0,007	0,03	$3,1.10^{-3}$
0,23	-	0,08	0,07	0,23	1,8
0,38	2,2	0,33	3,6	0,40	3,5
0,53	-	0,50	4,9	0,42	3,7
0,58	5,4	0,73	6,7	0,78	6,9
0,82	7,1	0,80	7,7	0,92	9,3
1,0	-	0,93	8,5	1,0	-
		1,0	8,6		

2eme Partie - INTERACTIONS AVEC LE POLYION ET IONISATION

I - Rappel des résultats

Au cours de ce travail, l'étude des membranes PTFE à ionisation variable a montré pour les faibles degrés de neutralisation un certain nombre de faits que l'on pourrait envisager d'expliciter par l'existence d'associations entre les sites carboxyliques et les ions K^+.

La formation d'associations est liée à une augmentation de l'affinité pour un ion donné; cet ion est alors plus proche des sites et en raison du renforcement des interactions "ions compensateurs-sites", l'ionisation effective diminue.

Les conséquences de cette diminution de charge sur les propriétés d'échange d'ions que nous avons étudiées peuvent se résumer ainsi :

- les répulsions électrostatiques moins élevées conduisent à un gonflement plus faible,
- la mobilité des ions compensateurs sous l'action d'un champ de force diminue en raison de leur association partielle avec les sites,
- la diminution du potentiel de DONNAN, créé par les espèces ionisées, favorise la pénétration d'électrolyte au sein d'un échangeur d'ions.

Au cours de cette étude, nous avons pu observer un certain nombre de faits significatifs :

- l'existence d'un minimum de gonflement (Cf.Fig.II-4 p.30),
- une affinité plus importante des membranes PTFE pour l'ion K^+ (Cf.Fig.III-4 p.55),

- un coefficient d'activité apparent de l'électrolyte absorbé minimum pour $\overline{x} = 0,25$ (Cf.Fig.III-17 p.78),
- une conductivité des échantillons à ionisation variable plus petite que celle des membranes à greffage variable pour une même charge volumique apparente (Cf.Fig.IV-9 p.99).

L'étude des seules membranes PTFE à ionisation variable ne nous aurait pas permis de vérifier la validité des hypothèses formulées.

Les différents effets observés sont créés par des interactions qui ne sont pas indépendantes les unes des autres. Par ailleurs, les effets dûs aux différences d'affinité et de conductivité seraient passés complètement inaperçus sans une étude comparative.

Donc grâce à l'étude comparée de ces membranes avec les membranes PTFE *à greffage variable et les membranes* PVA *à ionisation variable en présence de KCl ou NaCl, nous avons pu retrouver pour toutes les propriétés étudiées une convergence de faits tendant à prouver l'existence d'associations pour les membranes* PTFE *aux faibles degrés de neutralisation.*

II - Evaluation de l'ionisation effective

Pour confirmer cette hypothèse et pouvoir ainsi conclure, il nous a paru intéressant d'essayer d'évaluer la proportion d'associations à partir des résultats de conductivité, donc de redéfinir une densité de charge plus proche de l'ionisation réelle des sites.

Sachant que l'exclusion d'ions est fonction de la densité de charge, nous calculerons de nouvelles valeurs du coefficient d'activité apparent $\overline{\gamma}^{x}_{\pm AC}$ que nous

comparerons aux résultats des membranes PVA carboxyliques et des membranes PVA aminé étudiées par METAYER (5). Ainsi nous pourrons avoir par ce moyen la confirmation de la relation existant entre le minimum observé du coefficient d'activité apparent et la formation d'associations.

Pour évaluer la proportion d'associations à partir des conductivités, nous nous sommes servis des résultats concernant les membranes PTFE à ionisation et à greffage variable tracés en fonction de la charge volumique apparente.

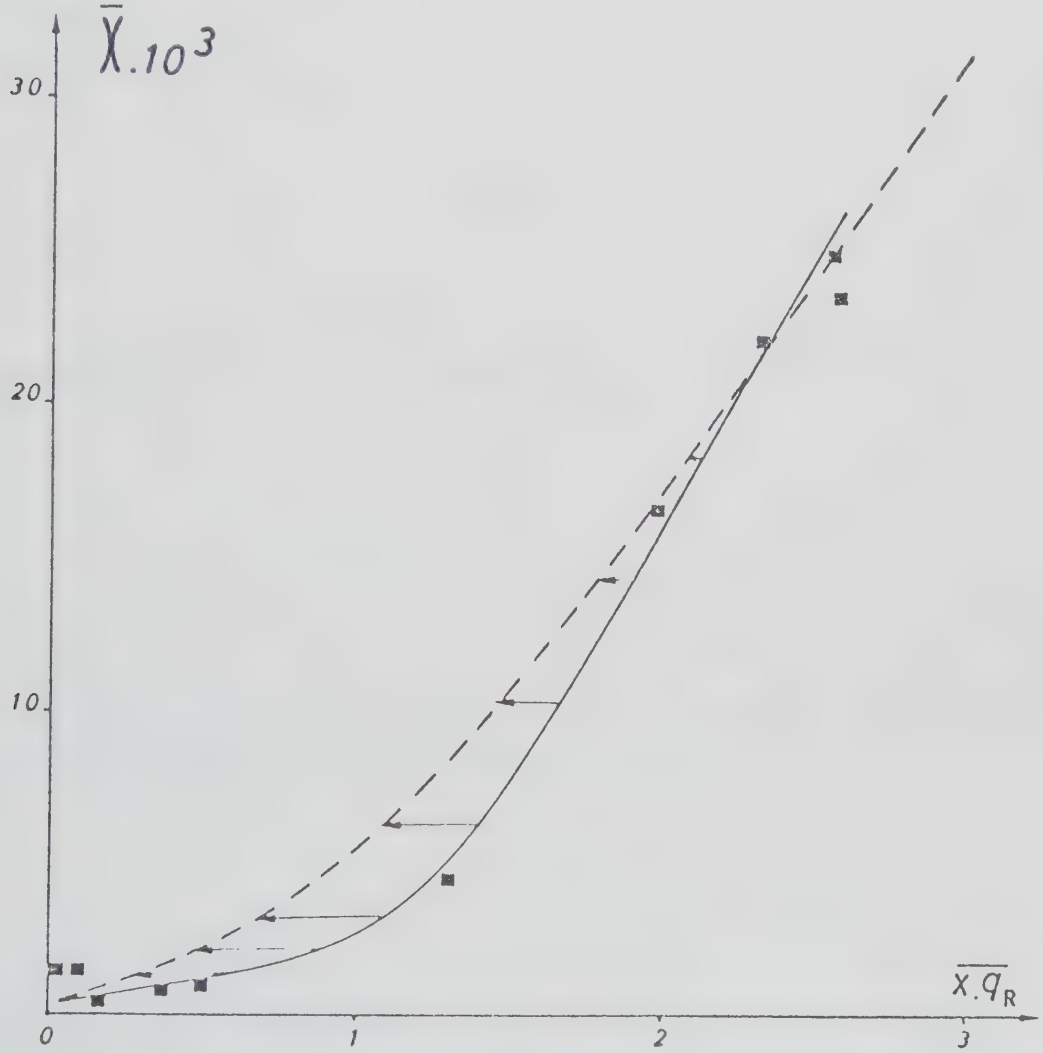


Figure IV-11 :-PTFE- Représentation de la conductivité $\overline{\chi}$ en fonction de la charge volumique apparente $\overline{x.q_R}$, KCl 0,1M :
Référence (greffage variable) : (– – – – –)
Ionisation variable : (——■——)
(les flèches indiquent l'ampleur de la correction à effectuer)

En posant l'hypothèse que l'ionisation est maximale et constante pour tous les échantillons à greffage variable, nous les choisissons comme référence et l'écart entre les deux courbes de la Figure IV-11 peut nous permettre d'évaluer une proportion de sites neutralisés non ionisés en fonction du degré de neutralisation.

Le rapport de la charge volumique apparente à greffage variable ($\overline{q}_R(G)$) à la charge volumique apparente à ionisation variable ($\overline{x.q}_R$) pour une même conductivité nous conduit à un paramètre α caractéristique de la proportion de sites neutralisés ionisés :

$$\alpha = \frac{\overline{q}_R(G)}{\overline{x.q}_R}$$

A partir de ce paramètre, il nous est possible de calculer un coefficient d'ionisation $\overline{\alpha}$

$$\overline{\alpha} = \alpha.\overline{x}$$

Ce coefficient d'ionisation $\overline{\alpha}$ nous permettant de calculer une valeur de la molalité en sites ionisés $\overline{\alpha.m}_R$, nous pouvons alors calculer une exclusion théorique corrigée du coefficient d'ionisation et un nouveau coefficient d'activité apparent $\overline{\gamma}^{*}_{\pm AC}(\overline{\alpha})$ (Tableau IV-5).

Tableau IV-5

Membranes PTFE

0	1	2	3	4	5	6	7
$\overline{x.q_R}$	$\overline{q}_R(G)$	α	$\overline{x}$	$\overline{\alpha}$	$\overline{\alpha.m_R}$	$\overline{\alpha.m_A}th$	$\overline{\gamma^{\pm *}_{AC}}(\overline{\alpha})$
0,40	0,20	0,50	0,10	0,05	0,72	0,0136	0,43
0,92	0,50	0,54	0,24	0,13	1,90	0,0052	0,34
1,12	0,70	0,62	0,30	0,19	2,44	0,0041	0,32
1,42	1,08	0,76	0,40	0,30	3,23	0,0031	0,30
1,68	1,48	0,88	0,50	0,44	3,90	0,0026	0,29
1,92	1,80	0,94	0,60	0,56	4,30	0,0023	0,29
2,16	2,08	0,96	0,73	0,70	4,47	0,0022	0,30
2,38	2,38	1,0	0,85	0,85	4,66	0,0021	0,32

$\overline{x.q_R}$ Charge volumique apparente à ionisation variable

$\overline{q}_R(G)$ Charge volumique apparente à greffage variable

α Proportion de sites neutralisés ionisés

$\overline{x}$ Degré de neutralisation

$\overline{\alpha}$ Coefficient d'ionisation

$\overline{\alpha.m_R}$ Molalité en sites ionisés

$\overline{\alpha.m_A}th$ Molalité théorique en co-ions corrigée

$\overline{\gamma^{\pm *}_{AC}}(\overline{\alpha})$ Coefficient d'activité apparent corrigé

III - Discussion sur le coefficient d'activité apparent $\bar{\gamma}^{*}_{\pm AC}$

Afin de comparer les résultats de la correction d'ionisation avec les coefficients d'activité apparents précédemment calculés par nous-mêmes sur ces membranes et sur des membranes PVA carboxylique et par METAYER sur des membranes PVA aminé, nous avons rassemblé ces différents résultats sur les courbes de la Figure IV-12.

Nous avons relevé la courbe de référence de cette figure dans les résultats de METAYER sur des membranes PVA aminé peu ponté (5). La justification de cet état de référence s'explique par les propriétés de cette membrane qui sont d'une grande homogénéité et sur lesquels les approches théoriques ont pu facilement être exploitées.

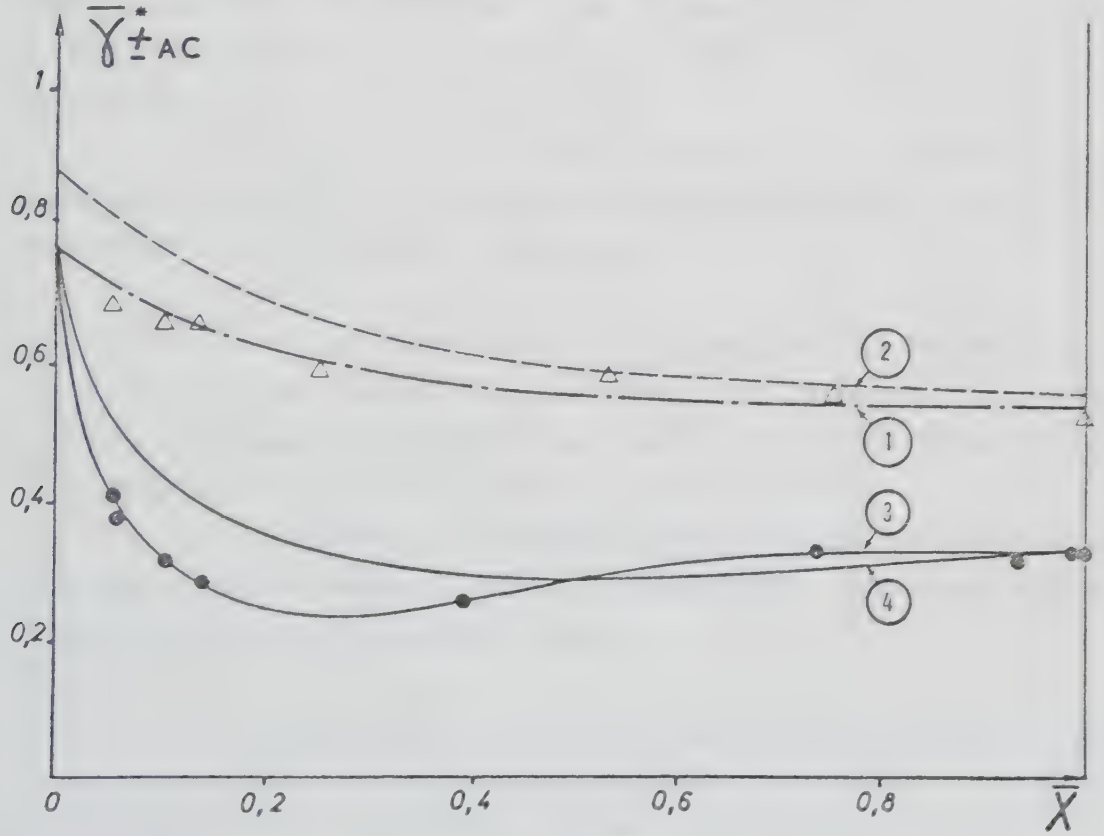


Figure IV-12 :Variation du coefficient d'activité apparent $\bar{\gamma}^{*}_{\pm AC}$ en fonction du degré de neutralisation $\bar{x}$ pour une solution de KCl 0,1M.

(1) -PVA aminé- Courbe expérimentale

(2) -PVA-carboxylique- Courbe expérimentale

(3) -PTFE- Courbe expérimentale

(4) -PTFE- Courbe corrigée du coefficient d'ionisation

Nous avons vu dans le Chapitre III que pour les membranes PVA carboxylique, la variation du coefficient d'activité apparent est proche de celle des membranes PVA aminé.

Dans le cas des membranes PTFE, le coefficient d'activité apparent calculé à partir des valeurs expérimentales ne présente plus une variation monotone comme pour les membranes PVA et par ailleurs les valeurs en sont beaucoup plus petites.

Compte tenu de la multiplicité des interactions mises en jeu dans la détermination du coefficient d'activité apparent, la différence de grandeur observée avec les deux types de membranes n'a rien de surprenant. Nous pouvons citer plus particulièrement les termes de pression de gonflement qui varient beaucoup d'un type de membrane à l'autre (Chapitre II).

L'intérêt que nous portons à ces courbes tient plus à l'allure de la variation du coefficient d'activité apparent qu'à sa valeur absolue.

Or en effectuant la correction d'ionisation , la variation du coefficient d'activité apparent suit une allure monotone comme pour les membranes PVA, faisant ainsi disparaître le minimum observé précédemment.

Il semble donc que le coefficient d'ionisation que nous avons défini soit représentatif des variations d'ionisation dans la membrane.

Nous nous trouvons devant un tel faisceau de présomptions concernant l'existence d'associations que le calcul du coefficient d'activité apparent corrigé peut être considéré comme une confirmation d'un retard à l'ionisation des membranes PTFE *à faible degré de neutralisation pour KCl.*

Aussi la seule propriété analogue aux membranes PTFE que nous ayons retrouvée concerne un retard au gonflement à faible neutralisation en présence d'ions K^+, ce qui ne serait qu'une forme atténuée du phénomène très marqué observé pour les membranes PTFE.

Sans rejeter pour les membranes PVA l'existence d'associations, les autres propriétés étudiées n'ont pas permis de confirmer pour ces membranes un comportement identique à celui des membranes PTFE.

Pour les membranes PTFE, l'existence d'interactions hydrophobes ne semblant plus faire de doute , il nous a paru raisonnable de leur imputer la formation supplémentaire d'associations entre les sites et les ions K^+.

L'importance des interactions hydrophobes étant assez élevée pour provoquer une diminution du gonflement en début de neutralisation, il est possible que ce fait oblige les ions K^+ à se déshydrater partiellement, et de là à s'associer plus fortement aux sites carboxyliques.

En se référant aux travaux de BOURGEOIS (56) qui a déterminé une diminution du "coefficient de dissociation apparent" en fonction du pontage des résines, on pourrait envisager d'attribuer au renforcement des interactions hydrophobes un rôle identique à une augmentation du pontage

Un tel processus ne peut être envisagé qu'à deux conditions.

Premièrement, la zone d'eau structurée autour de l'ion doit être assez faiblement liée et suffisament petite, comme pour les ions assez gros tels que K^+,Rb^+ ou Cs^+; pour que l'ion puisse se déshydrater partiellement assez aisément.

D'autre part, par un abaissement de la charge ionisée, favorable à la déshydratation des ions, l'association des ions K^+ aux sites carboxyliques leur permet de libérer une partie de leur eau d'hydratation.

Un tel processus serait donc bien en accord avec les propriétés que nous avons observées pour les membranes PTFE *neutralisées en présence d'ions* K^+.

Cela permettrait d'expliquer une formation d'associations en début de neutralisation liée à un renforcement des interactions hydrophobes dues à la nature de la matrice.

CONCLUSION

Après avoir constaté que les effets de la force ionique sur la conductivité des membranes carboxyliques étaient inversés par rapport aux résultats habituellement observés sur les membranes échangeuses d'ions, nous avons pu montrer une élévation de la conductivité liée à l'augmentation du nombre de sites salifiés obtenue par variation soit du taux de greffage, soit du degré de neutralisation.

Ayant choisi la charge volumique apparente $\overline{x.q}_R$ *comme paramètre comparatif des différents types de membranes, les résultats nous ont permis de poser deux hypothèses intéressantes :*

- *les membranes* PVA *auraient une partie de leur eau d'hydratation liée aux fonctions alcools,*
- *les membranes* PTFE *présenteraient un retard à l'ionisation en début de neutralisation.*

Ceci nous a amené à rassembler un certain nombre de faits significatifs de l'existence d'associations supplémentaires en début de neutralisation pour les membranes PTFE.

A l'aide des mesures de conductivité, nous avons calculé un coefficient d'ionisation, représentatif de ces associations supplémentaires, qui, en servant de terme correctif au coefficient d'activité apparent dans la membrane, s'est révélé plausible.

Un tel retard à l'ionisation peut s'expliquer, pour les membranes PTFE, *par un renforcement des interactions hydrophobes qui agirait à la manière d'un pontage transitoire en diminuant l'ionisation des sites neutralisés.*

Pour les membranes PVA, *il nous a manqué le faisceau de présomptions nécessaire pour conclure dans le même sens, mais il apparait que ces membranes auraient la possibilité d'exclure les molécules d'eau de façon interne par fixation sur les fonctions alcool, alors que la nature hydrophobe du* PTFE *chasse l'eau du milieu interne vers l'extérieur.*

Peut-être pourrait-on voir là deux contributions très différentes d'un même phénomène qui conduirait les ions compensateurs à modifier plus ou moins la structure de l'eau au voisinage de la matrice?

Les éléments dont nous disposons sont actuellement insuffisants pour répondre de façon précise à cette question.

CHAPITRE V

CHAPITRE V

INTRODUCTION

I - MEMBRANES EQUILIBREES EN PRESNECE D'IONS Ca^{++}

I-1 - Résultats

I-11-Propriétés de gonflement en fonction du degré de neutralisation

I-12-Conductivités des membranes en fonction du degré de neutralisation

I-2 - Discussion

II- ETUDE DE L'ECHANGE Ca^{++}/K^{+} - CONSEQUENCES SUR LE GONFLEMENT ET LA CONDUCTIVITE

II-1 - Etude du partage Ca^{++}/K^{+}

II-11-Résultats

II-12-Discussion

II-2 - Teneur en eau de gonflement et conductivité

II-21-Résultats

a- En fonction de la fraction ionique équivalente dans la solution

b- En fonction de la fraction ionique équivalente dans la membrane

II-22-Discussion

CONCLUSION

INTRODUCTION

L'action complexante des groupements acides carboxyliques a été démontrée depuis longtemps sur des résines échangeuses d'ions (57)(58).

KATCHALSKY et ZWICK (32) ont montré que le gonflement de gels d'acide polyméthacrylique diminuait quand le rapport Ba^{++}/Na^{+} augmentait dans la solution d'équilibre.

Les travaux de KORNGOLD (59) ont prouvé, à l'aide de courbes de neutralisation potentiométriques et de mesures de conductivité, sur des résines carboxyliques (Amberlite IRC 50), que de telles résines complexaient fortement l'ion Ca^{++}, réduisant notablement leur conductivité par rapport à l'ion K^{+}.

SPENCER et ELLISON (60) ont utilisé des membranes carboxyliques entre deux solutions d'ions alcalins pour déterminer l'influence d'ions bivalents sur la diffusion et la conductivité des ions alcalins. Ils concluent que la présence d'ions bivalents diminuent la diffusion et la conductivité des ions monovalents à travers ces membranes.

D'autre auteurs, dans l'intention d'étudier des modèles de membranes biologiques, ont examiné l'action du calcium sur des membranes phospho-lipidiques (61).

Enfin nous rappellerons que de nombreux travaux ont été effectués sur des matériaux vivants pour élucider l'action du calcium dans le processus de certains phénomènes biologiques (62).

Ayant à notre disposition des membranes carboxyliques dont nous avons pu définir un certain nombre de paramètres caractéristiques du milieu interne en présence d'ions alcalins, il nous a paru intéressant d'examiner l'influence d'ions Ca^{++} dans ce milieu.

Nous avons premièrement analysé les propriétés de gonflement et de conductivité de nos membranes en fonction du degré de neutralisation et en présence de l'ion Ca^{++} seul.

Ensuite, nous nous sommes penchés plus particulièrement sur les modifications internes apportées à ces membranes lorsque l'on fait varier la proportion d'ions Ca^{++} dans la solution de l'électrolyte d'équilibre.

Ces variations ont été illustrées par l'étude des propriétés de gonflement et de conductivité pour des proportions en ions Ca^{++} variables et à divers degrés de neutralisation.

Ainsi, sans vouloir, ni pouvoir, faire plus que l'étude d'un polymère synthétique, nous pensons que l'explicitation des phénomènes par les modifications du milieu interne de la membrane peut être importante pour une meilleure compréhension des mécanismes biologiques.

I - MEMBRANES EQUILIBREES EN PRESENCE D'IONS Ca^{++}

I-1 - Résultats

I-11 - Propriétés de gonflement en fonction du degré de neutralisation

Les mesures de la teneur en eau de gonflement effectuées en présence d'un ion alcalinoterreux ($CaCl_2$ 0,045M) montrent que le gonflement est très faible comparativement aux valeurs trouvées pour les ions alcalins (Fig.V-1)

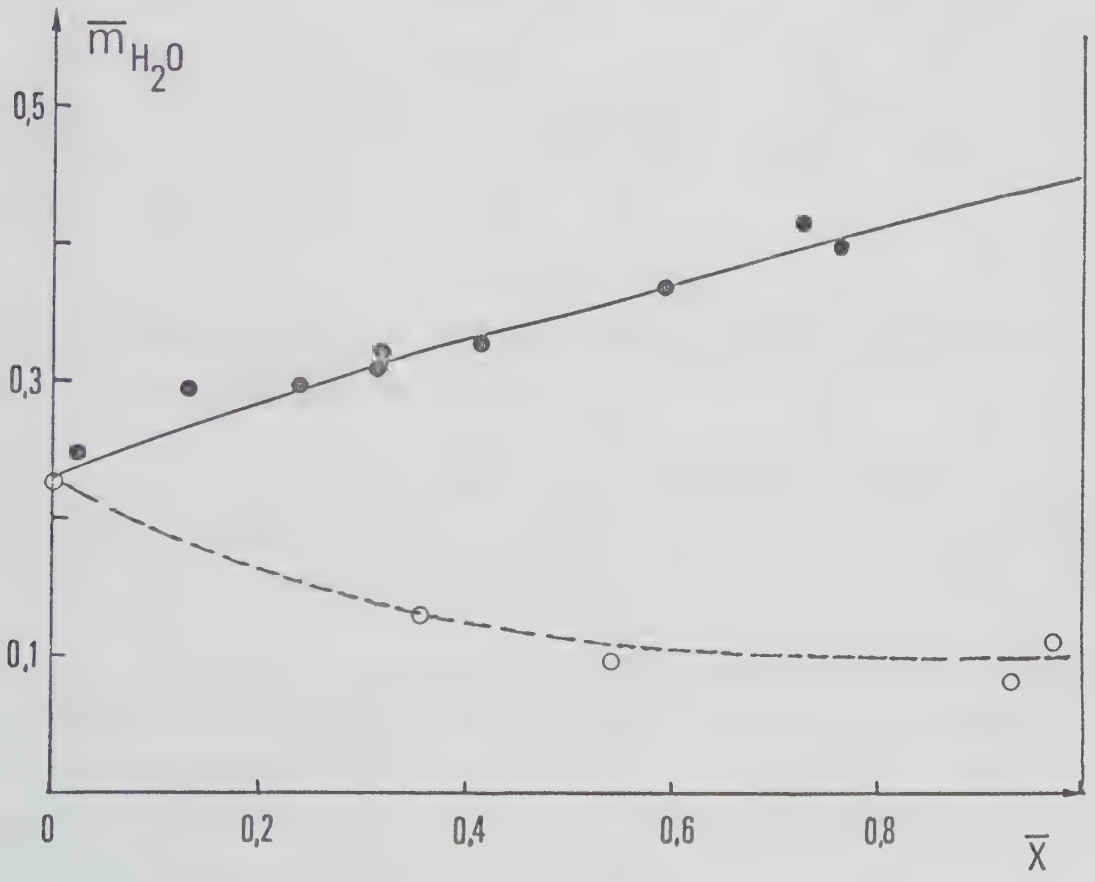


Figure V-1 : Variation de la teneur en eau de gonflement $\overline{m}_{H_2O}$ en fonction du degré de neutralisation $\overline{x}$ pour $CaCl_2$ 0,045M : -PTFE- (---o---) ; -PVA (——●——).

Ces faibles teneurs en eau de gonflement sont une conséquence des associations existant entre les sites et les ions Ca^{++} fixés (13 à 17).

En effet, nous avons vu au chapitre IV que l'existence d'associations, en réduisant l'ionisation effective des sites, ne favorisait pas l'absorption de solvant.

Pour les membranes PVA, la teneur en eau de gonflement augmente anormalement de façon monotone en fonction du degré de neutralisation.

Pour les membranes PTFE, on assiste au contraire à une contraction du matériau en début de neutralisation, comme dans le cas de l'ion K^+, à la différence que pour l'ion Ca^{++} la courbe reste plate et que les valeurs du gonflement à neutralisation totale sont plus petites que pour la forme acide.

I-12 - Conductivités des membranes en fonction du degré de neutralisation

En tenant compte des très fortes associations existant entre les sites et les ions Ca^{++}, on peut s'attendre à des conductivités de membranes extrèmement faibles.

Pour les membranes PTFE, nous n'avons pas observé de variations significatives entre la forme acide et la forme calcique ($\bar{\chi}_H = 2.10^{-4}$; $\bar{\chi}_{Ca} = 1{,}8.10^{-4}\ \Omega^{-1}.cm^{-1}$), soit environ 150 fois moins que la même membrane équilibrée dans une solution de KCl ($\bar{\chi}_K = 2{,}8.10^{-2}\ \Omega^{-1}.cm^{-1}$).

Pour les membranes PVA, on observe une augmentation de la conductivité en fonction du degré de neutralisation, mais celle-ci reste dans tous les cas inférieure à la conductivité des membranes PTFE ($\bar{\chi}_{Ca} = 0{,}3.10^{-4}\ \Omega^{-1}.cm^{-1}$) (Fig.V-2).

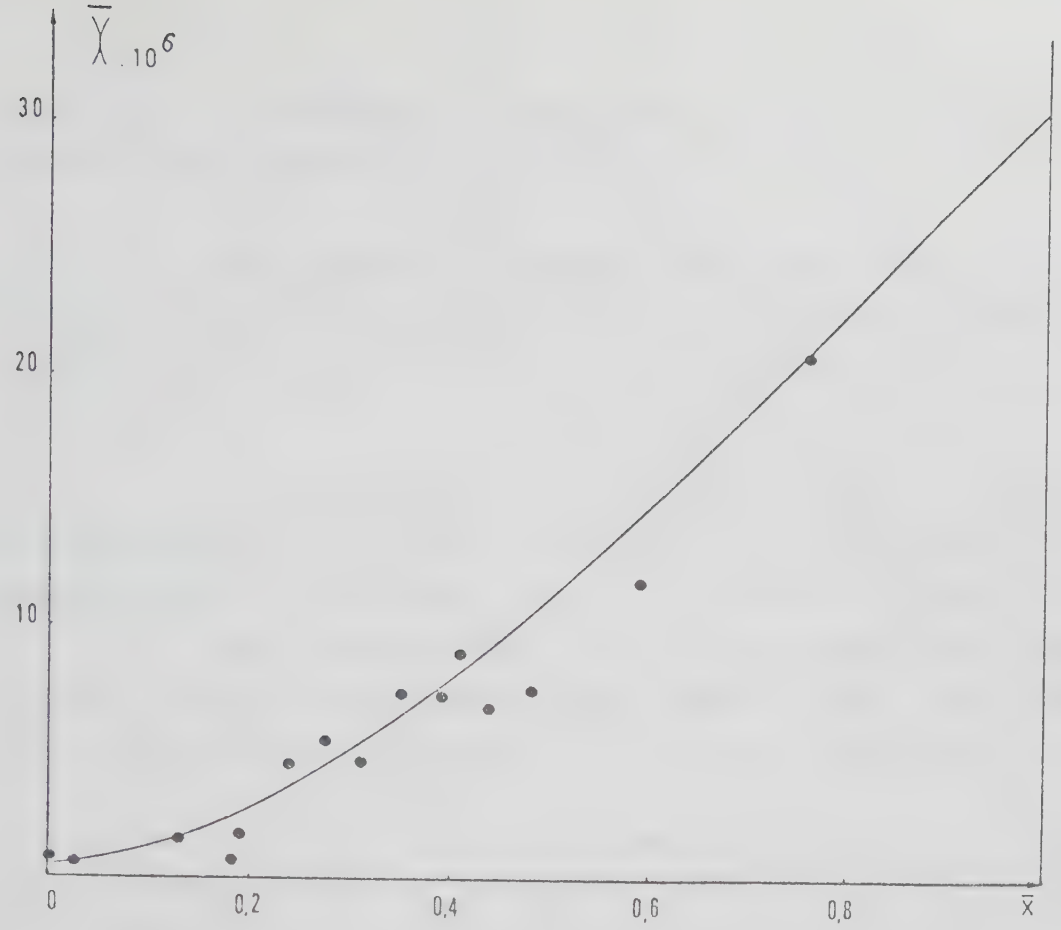


Figure V-2 :-PVA- Variation de la conductivité $\overline{\chi}$ en fonction du degré de neutralisation $\overline{x}$ pour $CaCl_2$ 0,045M.

I-2 - Discussion

Les résultats concernant le gonflement et la conductivité des membranes carboxyliques en présence d'ions Ca^{++} sont conformes à ce que l'on pouvait en attendre d'après la littérature.

Nous y avons aussi une confirmation des propriétés particulières , analysées dans les chapitres précédents, pour chacun des deux types de membranes PVA et PTFE.

En effet, en ce qui concerne le gonflement des membranes PTFE, on constate une contraction de la membrane qui peut être attribuée à un renforcement des interactions

au sein de la membrane, non compensée au cours de la neutralisation par l'ionisation des sites.

Les mesures de conductivité pour ces mêmes membranes indiquent que les espèces mobiles ionisées sont à la fois en petit nombre et fortement freinées par une tortuosité importante.

Les conductivités des membranes PVA posent un problème identique à celui que nous avons rencontré aux faibles degrés de neutralisation en présence d'ions alcalins.

Les valeurs calculées pour ces membranes sont en effet toujours inférieures aux conductivités des membranes PTFE, alors que le gonflement est toujours supérieur ou égal.

Il semble que l'existence d'eau liée aux fonctions alcool permette d'interpréter à la fois l'augmentation de la teneur en eau et les très faibles conductivités des membranes PVA.

On peut alors comprendre que pour un gonflement comparable à celui des membranes PTFE en présence d'ions K^+, les membranes PVA présentent des valeurs de la conductivité aussi réduites.

Au delà des différences existant entre ces deux types de membranes, il semble intéressant de considérer les fortes variations que subissent le gonflement et la conductivité des membranes PVA et PTFE quand on passe d'un état alcalin à l'état calcique.

Au regard de ces résultats, nous avons la preuve que les membranes carboxyliques subissent lors de la substitution d'un ion alcalin par un ion alcalinoterreux des changements d'état considérables : à neutralisation complète, la variation de gonflement atteint un rapport 30 et le facteur de diminution de la conductivité est de 3500 pour les membranes PVA.

II - ETUDE DE L'ECHANGE Ca^{++} / K^{+} - CONSEQUENCES SUR LE GONFLEMENT ET LA CONDUCTIVITE

Connaissant les propriétés de gonflement et de conductivité en présence d'ions K^{+} seuls ou d'ions Ca^{++} seuls, nous allons examiner la variation de ces paramètres lorsque ces deux ions se retrouvent dans la solution d'équilibre en proportions variables.

Auparavant, il est essentiel, pour une meilleure compréhension des phénomènes d'analyser la répartition des espèces dans la solution et dans la membrane par une étude du partage des ions Ca^{++} et K^{+}.

II-1 - Etude du partage Ca^{++}/K^{+}

Avec des solutions d'électrolyte contenant des proportions variables d'ions Ca^{++} et K^{+} pour une concentration constante en ions Cl^{-}, nous avons étudié la répartition de ces deux ions dans la membrane pour trois valeurs du degré de neutralisation ($\bar{x}$ = 0,25; 0,60; 1,0), la fraction ionique équivalente de l'ion Ca^{++} dans les différents mélanges étant :

$$X_{Ca} = \frac{2|Ca^{++}|}{2|Ca^{++}| + |K^{+}|} = 0,10;\ 0,21;\ 0,26;\ 0,51;\ 0,76;\ 0,81$$

pour une concentration en $|Cl^{-}| = 2|Ca^{++}| + |K^{+}| = 0,1$ eq/l

II-11 - Résultats

Nous avons mis en évidence l'affinité relative des membranes carboxyliques pour l'ion Ca^{++} en déterminant la fraction ionique équivalente $\bar{X}_{Ca}$ de l'ion Ca^{++} dans la membrane.

Ces résultats sont rassemblés sur l'isotherme d'échange de la Figure V-3. Ce diagramme confirme la très grande affinité des échangeurs d'ions carboxyliques pour les ions alcalinoterreux.

En effet nous remarquons que la convexité des courbes, qui est significative de la sélectivité de l'ion Ca^{++} par rapport à l'ion K^{+}, est très prononcée même pour les faibles degrés de neutralisation.

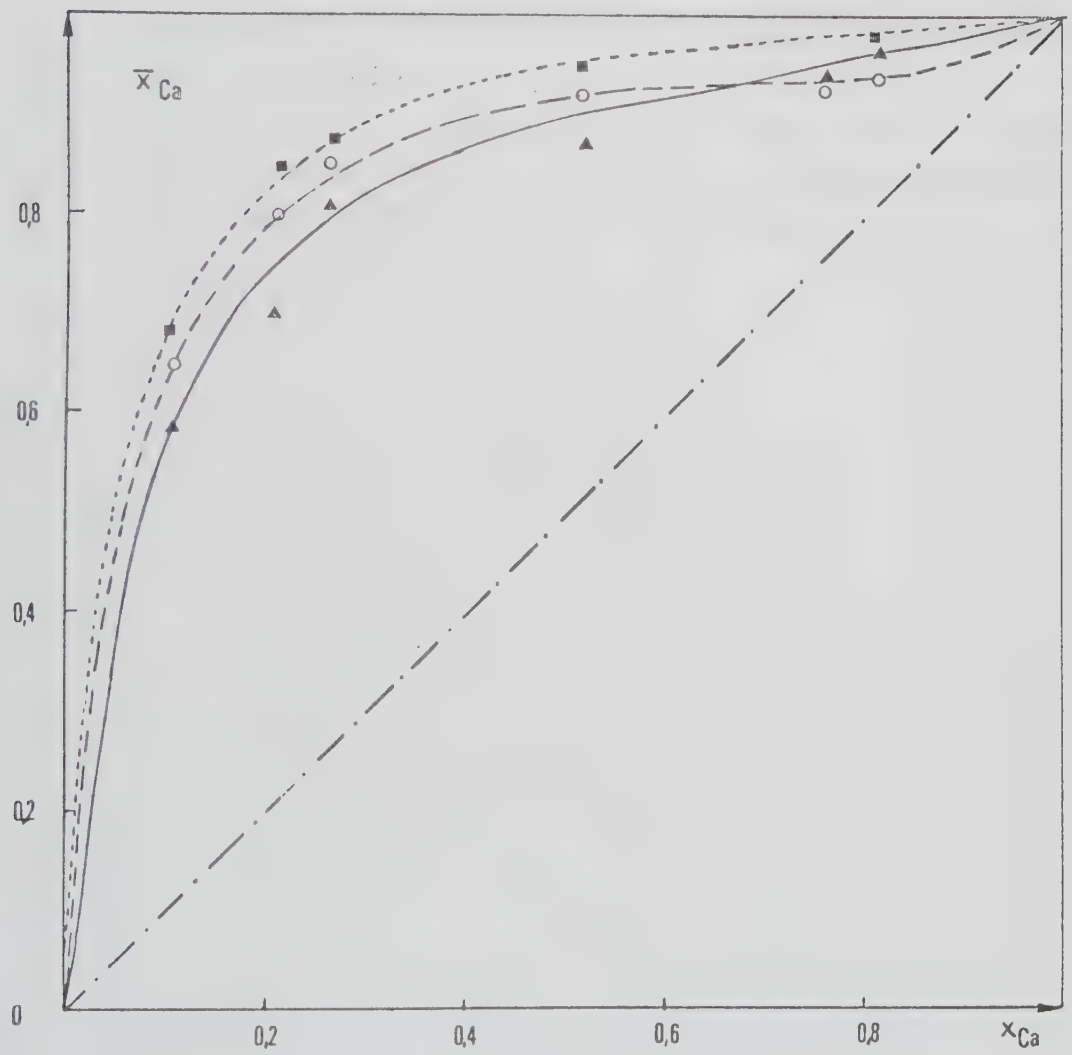


Figure V-3 :-PVA- Isotherme d'échange représentant la variation de la fraction ionique équivalente en ions Ca^{++} dans la membrane $\overline{X}_{Ca}$ en fonction de la fraction ionique équivalente du même ion dans la solution X_{Ca} aux degrés de neutralisation :
(—○—)$\overline{x}$ = 1,0 ; (---■---)$\overline{x}$ = 0,60 ; (——▲——)$\overline{x}$ = 0,25.

Partant de là, le calcul du coefficient de sélectivité rationnel $^{N}K_{K}^{Ca}$ nous a permis d'affiner les résultats précédents et de mettre en évidence les particularités significatives de l'échange Ca^{++}/K^{+} pour des membranes carboxyliques (Fig.V-4) :

-1- l'affinité pour l'ion Ca^{++} est maximale pour des valeurs intermédiaires du degré de neutralisation,

-2- à neutralisation complète, on observe une chute de la sélectivité très importante quand la fraction ionique équivalente dans la solution X_{Ca} devient proche de 1,

-3- quelque soit le degré de neutralisation, le coefficient de sélectivité présente une valeur maximale pour une fraction ionique équivalente dans la solution X_{Ca} proche de 0,3.

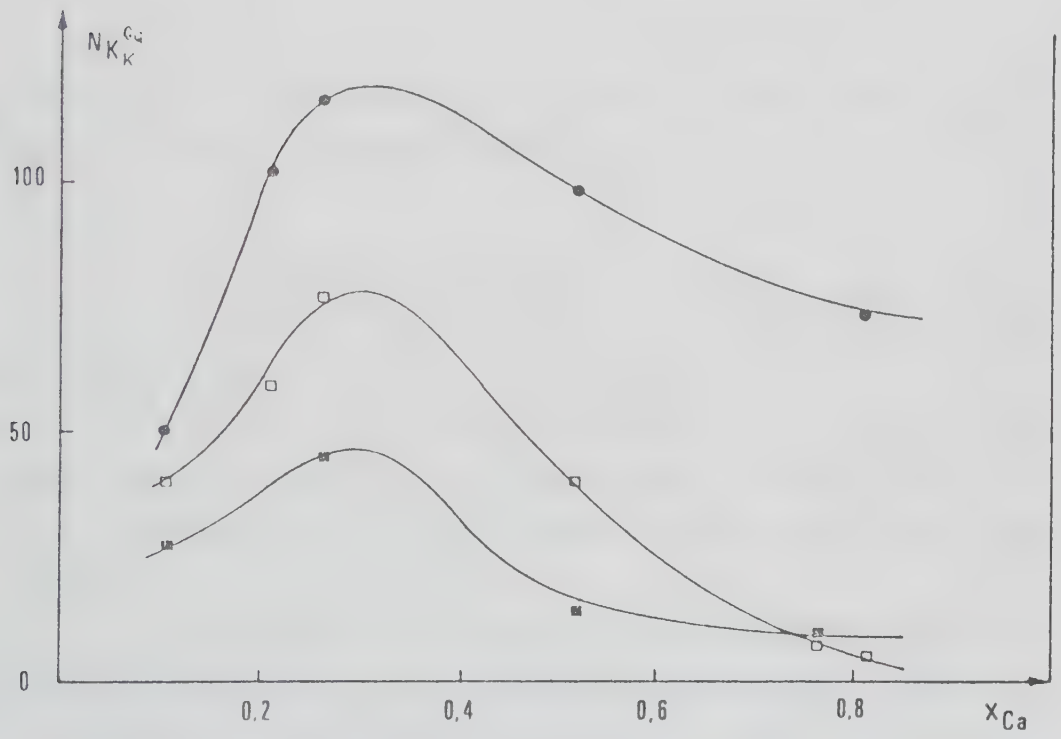


Figure V-4 :-PVA- Variation du coefficient de sélectivité rationnel $^{N}K_{K}^{Ca}$ en fonction de la fraction ionique équivalente de l'ion Ca^{++} dans la solution X_{Ca} aux degrés de neutralisation : (—▫—) $\bar{x}$ = 1,0 ; (—●—) $\bar{x}$ = 0,60 ; (—■—) $\bar{x}$ = 0,25.

II-12 - Discussion

Nous allons traiter de la sélectivité des membranes carboxyliques à partir des trois remarques que nous venons de formuler.

Avant d'aborder la discussion, nous rappellerons que dans ce système il y a trois espèces en présence (H^+, K^+ et Ca^{++}) et que la sélectivité pour une des espèces sera la résultante d'équilibres de complexation entre les trois espèces concurrentes :

$$\overline{COO^-} + \overline{H^+} \rightleftharpoons \overline{COOH}$$

$$2\ \overline{COO^-} + \overline{Ca^{++}} \rightleftharpoons \overline{(COO)_2Ca}$$

$$\overline{COO^-} + \overline{K^+} \rightleftharpoons \overline{COOK}$$

où seules les deux premières réactions d'équilibre sont fortement déplacées vers la droite.

-1-

L'existence d'un maximum de sélectivité pour des valeurs intermédiaires du degré de neutralisation peut s'expliquer en partie par un tel processus.

En effet, aux faibles degrés de neutralisation, il existe essentiellement une concurrence de complexion entre les ions H^+ et Ca^{++}, d'où une sélectivité faible pour les ions Ca^{++}.

Aux degrés de neutralisations plus élevés, on pourrait envisager que la présence simultanée des trois espèces favorise le déplacement successif de l'une par une autre au profit des ions Ca^{++}, ce qui n'existerait plus à neutralisation complète, puisque tous les groupes COOH ont disparu, provoquant une diminution de la sélectivité pour les ions Ca^{++}.

-2-

La forte diminution de sélectivité à neutralisation complète, quand la fraction ionique équivalente X_{Ca} devient grande, pourrait être due à la répartition spatiale des sites susceptibles de fixer un ion Ca^{++}.

Lorsque la fraction ionique équivalente dans la membrane $\overline{X}_{Ca}$ devient très importante, la probabilité pour un ion Ca^{++} de rencontrer deux sites libres voisins suffisamment proches diminuerait au profit de la fixation des ions K^{+}, d'où une sélectivité plus faible pour les ions Ca^{++}.

-3-

La présence d'une valeur maximale de la sélectivité pour une fraction ionique équivalente dans la solution X_{Ca}, voisine de 0,3, peut s'expliquer par les variations du gonflement concomittantes à la fixation des ions Ca^{++} dans la membrane.

Pour X_{Ca} proche de 0, le gonflement est très important, donc les chaînes du polymère sont très étirées et les sites éloignés les uns des autres.

La fixation d'ions Ca^{++}, en diminuant le gonflement, rapproche les sites, ce qui a pour effet de favoriser la fixation d'autres ions Ca^{++}, d'où une augmentation de la sélectivité.

Au delà du maximum de sélectivité, on retrouve un phénomène normal; en effet, la proportion d'ions Ca^{++} devenant de plus en plus grande, la sélectivité de cet ion diminue au profit de l'ion K^{+} en position d'ion minoritaire.

L'intérêt de tels résultats est de montrer que l'addition d'ions Ca^{++} dans une solution de KCl baignant une membrane carboxylique favorise dans une large proportion la fixation ultérieure d'autres ions Ca^{++}.

Si, comme il est probable, l'existence d'un tel effet coopératif se traduit par une augmentation de la cinétique favorable à la fixation des ions Ca^{++}, on peut envisager des modifications rapides et importantes des propriétés telles que le gonflement, la mobilité des espèces ioniques ou le potentiel de membrane.

II-2 - Teneur en eau de gonflement et conductivité

II-21 - Résultats

a- En fonction de la fraction ionique équivalente dans la solution X_{Ca}

La Figure V-5 nous permet d'examiner les variations de la teneur en eau de gonflement en fonction de la fraction ionique équivalente dans la solution X_{Ca}.

Les résultats montrent une chute très importante de la teneur en eau pour des valeurs relativement petites de X_{Ca}; ensuite, quand la proportion en ions Ca^{++} devient plus grande dans la solution, le gonflement ne varie pratiquement plus.

Les résultats de conductivité définis par rapport à la fraction ionique équivalente X_{Ca} présentent un aspect analogue aux courbes de gonflement (Fig.V-7).

En effet, nous avons constaté une diminution extrèmement rapide de la conductivité dès que l'on ajoute du calcium aux solutions d'équilibre.

b- En fonction de la fraction ionique équivalente dans la membrane $\overline{X}_{Ca}$

Les variations du gonflement et de la conductivité (Fig.V-6 et V-8) en fonction de la fraction ionique équivalente dans la membrane $\overline{X}_{Ca}$ présentent un aspect tout à fait différent des résultats précédents.

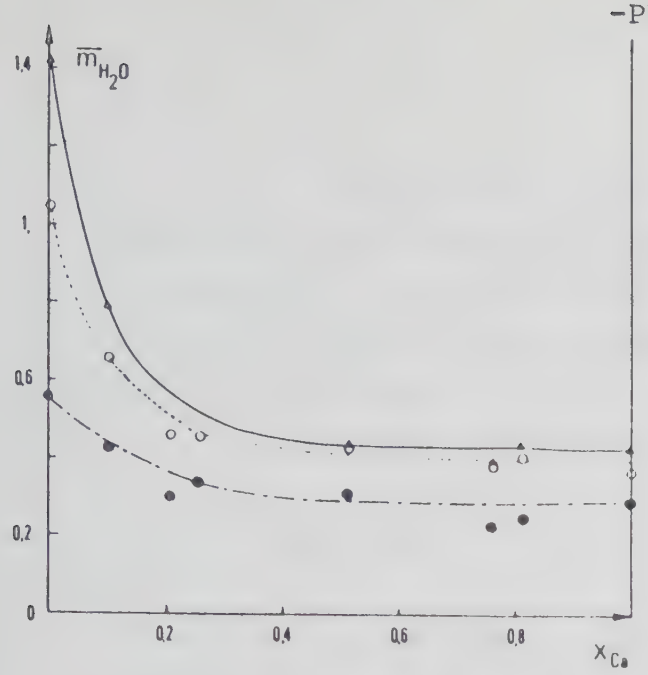


Figure V-5 :Fraction ionique équivalente dans la solution X_{Ca}

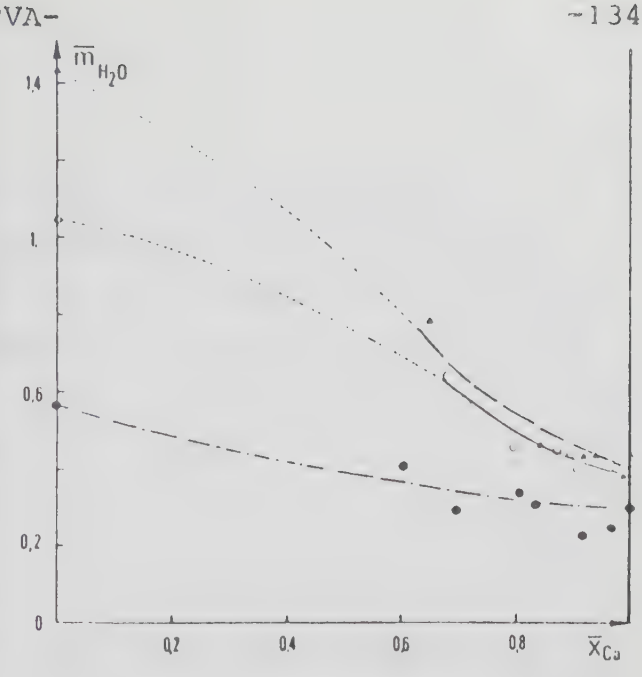


Figure V-6 :Fraction ionique équivalente dans la membrane $\overline{X}_{Ca}$

et variation de la teneur en eau de gonflement $\overline{m}_{H_2O}$ pour $\overline{x}$:

(-·-●-·-) ← 0,25→ (-·-●-·-)
(·····○·····) ← 0,60→ (——○——)
(——▲——) ← 1,0 → (— —▲— —)

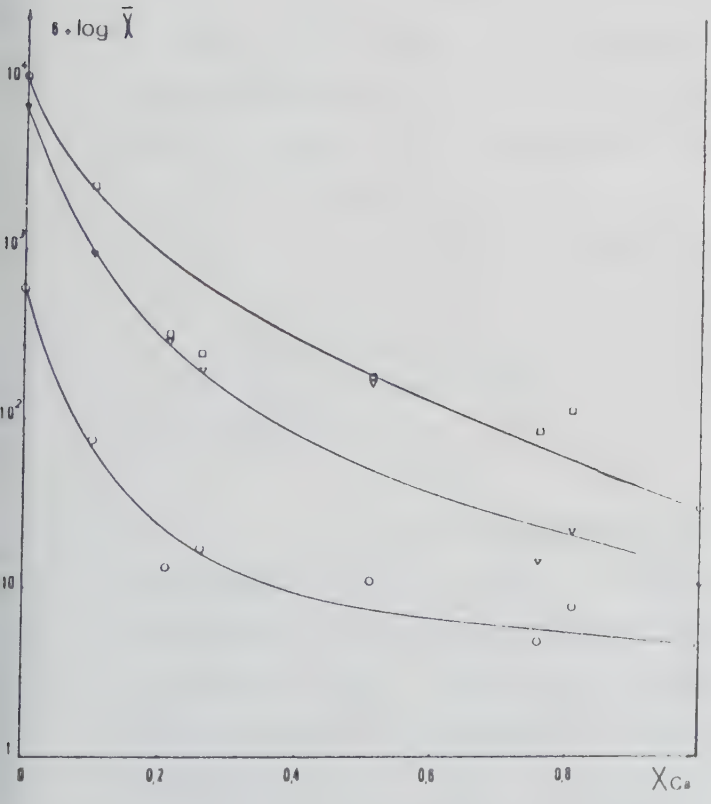


Figure V-7 :Fraction ionique équivalente dans la solution X_{Ca}

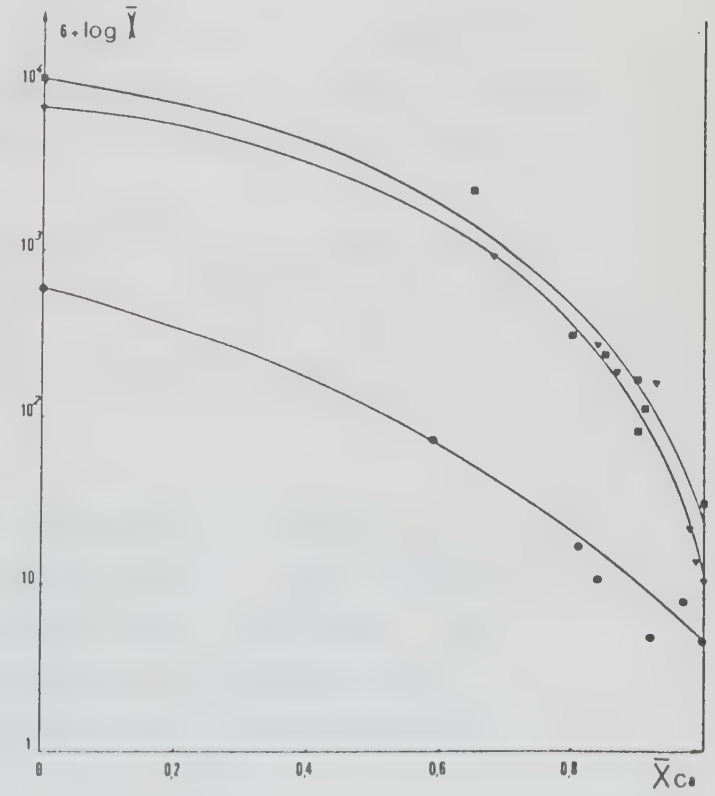


Figure V-8 :Fraction ionique équivalente dans la membrane $\overline{X}_{Ca}$

et variation de la conductivité $\overline{\chi}$ pour $\overline{x}$:

(——○——) ← 0,25 → (——●——)
(——▼——) ← 0,60 → (——▼——)

Dans ce cas, les propriétés de gonflement et de conductivité ont une variation pratiquement linéaire avec la quantité d'ions Ca^{++} fixés, ce qui montre tout l'intérêt qu'il y a d'étudier les propriétés de membranes en fonction du milieu interne.

II-22 - Discussion

Les résultats que nous venons d'exposer nous ont permis de mettre en évidence un fait important dans les propriétés des membranes carboxyliques.

En effet, par rapport au milieu externe, les propriétés de ces membranes présentent des variations extrêmement importantes pour de faibles modifications du milieu.

On peut alors considérer que l'ajout de 10% d'ions Ca^{++} dans une solution de KCl produit un espèce de blocage mécanique et électrique au niveau du matériau échangeur d'ions, en conséquence des variations du gonflement et de la conductivité.

Le milieu subit une véritable transformation, car,d'un matériau possédant une forte hydratation et une excellente conduction du courant électrique, on aboutit à une autre forme très compacte et pratiquement isolante du point de vue électrique.

En transposant une semblable situation aux membranes biologiques, on pourrait admettre que cela provoque des modifications suffisantes dans le milieu pour conduire à des variations importantes de perméabilité sélective,de la mobilité des espèces ou du potentiel de membrane.

Cependant, cet aspect spectaculaire des propriétés des membranes que nous avons étudiées n'existe que par rapport au milieu externe. En effet, ces propriétés sont pratiquement proportionnelles à la quantité de sites ayant fixé les ions Ca^{++} ou plus exactement au nombre de sites ionisés par la présence d'un ion alcalin.

On peut considérer que les ions Ca^{++} agissent de la même manière que les ions H^{+} par rapport aux ions alcalins et que l'ionisation réelle des membranes dans ces conditions n'est le fait que des seuls ions alcalins fixés sur les sites.

Par rapport aux variations d'ionisation imposées par l'ion H^{+}, la variation d'ionisation réalisée par apport d'ions Ca^{++} présente le grand avantage de pouvoir s'effectuer à pH constant, ce qui est une condition indispensable en biologie.

CONCLUSION

L'étude des propriétés des membranes carboxyliques en milieu alcalin nous ayant permis de mettre en évidence les relations existant entre l'ionisation des sites et certaines interactions, il nous a paru intéressant d'examiner le comportement d'ions qui sont complexés par ces acides faibles.

La littérature concernant les échangeurs d'ions n'ayant qu'esquissé une telle étude qui tient, à l'opposé, une grande place dans les milieux biologiques, nous avons essayé de comprendre le comportement de ces membranes quand elles sont équilibrées avec des solutions contenant des proportions variables d'ions Ca^{++}.

Ces travaux nous ont permis de confirmer la très grande affinité de ces membranes pour l'ion Ca^{++}, affinité qui se trouve renforcée par une espèce de fixation coopérative des ions Ca^{++} tant que leur nombre n'est pas trop important dans la membrane.

En ne tenant compte que du milieu externe, les propriétés de gonflement et de conductivité présentent des chutes très importantes pour des ajouts relativement faibles d'ions Ca^{++} dans la solution de l'électrolyte d'équilibre.

Ces propriétés sont en fait à peu près proportionnelles au nombre de sites neutralisés par l'ion K^{+} qui seul est responsable de l'ionisation de la membrane.

D'après les modifications du gonflement et de la conductivité que nous avons observées, entrainant une importante diminution du volume des pores et une réduction de la densité de charge limitant la conduction électrique

au seul liquide interstitiel, on peut s'attendre aux variations d'autres propriétés de ces membranes, telles que la perméabilité sélective, la mobilité des espèces ioniques ou le potentiel de membrane.

Alors que nous nous sommes limités aux paramètres où la membrane est en équilibre avec une solution adjacente une étude complémentaire nécessiterait la mise en place d'une expérimentation des membranes dans des systèmes dynamiques permettant en particulier des mesures de diffusion.

Tableau V-1

Membranes PVA - $CaCl_2$ 0,045M

PVA

$\bar{x}$	0	0,13	0,24	0,31	0,41	0,59	0,72	0,76	
M_s	0,5665	0,4278	0,4670	0,4327	0,8322	0,4403	0,8314	0,4828	
M_{H_2O}	0,1278	0,1270	0,1393	0,1392	0,2773	0,1625	0,3478	0,1935	
$\bar{m}_{H_2O}$	0,23	0,30	0,30	0,32	0,33	0,37	0,42	0,40	

Tableau V-2

Membranes PVA - $CaCl_2$ 0,045M

PVA

$\bar{x}$	0	0,13	0,24	0,31	0,41	0,59	0,72	0,76
$\bar{x}.10^6$	0,72	1,5	4,5	4,6	9,0	9,2	26	21
						PTFE	$\bar{x}$	1
							$\bar{x}.10^6$	180

Tableau V-3

Membranes PVA - Partage Ca^{++}/K^{+}

x = 0,25

X_{Ca}	0,10	0,21	0,26	0,51	0,76	0,81
$\overline{X}_{Ca}$	0,59	0,69	0,81	0,84	0,92	0,97
$N_{K}^{K}{}_{Ca}$	27,0	20,8	45,5	13,9	9,8	35,7
$\overline{x.q}_{K}$	0,13	0,12	0,07	0,07	0,035	0,015

x = 0,60

X_{Ca}	0,10	0,21	0,26	0,51	0,76	0,81
$\overline{X}_{Ca}$	0,68	0,84	0,87	0,93	0,99	0,98
$N_{K}^{K}{}_{Ca}$	50,0	102,0	117,6	98,0	1333	74,6
$\overline{x.q}_{K}$	0,23	0,11	0,09	0,05	0,005	0,002

x = 1,00

X_{Ca}	0,10	0,21	0,26	0,51	0,76	0,81
$\overline{X}_{Ca}$	0,65	0,80	0,85	0,90	0,90	0,91
$N_{K}^{K}{}_{Ca}$	40,0	58,8	76,9	40,0	7,1	5,3
$\overline{x.q}_{K}$	0,36	0,26	0,19	0,14	0,13	0,11

Tableau V-4

Membranes PVA - Partage Ca^{++}/K^{+}

$\bar{x} = 0,25$

X_{Ca}	0	0,10	0,21	0,26	0,51	0,76	0,81	1
$\bar{X}_{Ca}$	0	0,59	0,69	0,81	0,84	0,92	0,97	1
M_{H_2O}	-	0,3354	0,2153	0,1509	0,2670	0,1446	0,1294	-
$\bar{m}_{H_2O}$	0,56	0,42	0,31	0,35	0,32	0,24	0,26	0,30

$\bar{x} = 0,60$

X_{Ca}	0	0,10	0,21	0,26	0,51	0,76	0,81	1
$\bar{X}_{Ca}$	0	0,68	0,84	0,87	0,93	0,99	0,98	1
M_{H_2O}	-	0,5418	0,3360	0,2030	0,3778	0,2271	0,2008	-
$\bar{m}_{H_2O}$	1,05	0,66	0,47	0,46	0,45	0,39	0,42	0,37

$\bar{x} = 1$

X_{Ca}	0	0,10	0,21	0,26	0,51	0,76	0,81	1
$\bar{X}_{Ca}$	0	0,65	0,80	0,85	0,90	0,90	0,91	1
M_{H_2O}	-	0,6753	0,3466	0,2194	0,3992	0,2497	0,2200	-
$\bar{m}_{H_2O}$	1,42	0,80	0,47	0,48	0,46	0,41	0,45	0,45

Tableau V-5

Membranes PVA - Partage Ca^{++}/K^{+}

$\bar{x} = 0,25$

x_{Ca}	0	0,10	0,21	0,26	0,51	0,76	0,81	1
$\bar{x}_{Ca}$	0	0,59	0,69	0,81	0,84	0,92	0,97	1
$\overline{x.q}_K$	0,31	0,13	0,12	0,07	0,07	0,035	0,015	0
$\bar{x}.10^6$	600	74	13	17	11	4,9	7,7	4,5

$\bar{x} = 0,60$

x_{Ca}	0	0,10	0,21	0,26	0,51	0,76	0,81	1
$\bar{x}_{Ca}$	0	0,68	0,84	0,87	0,93	0,99	0,98	1
$\overline{x.q}_K$	0,54	0,23	0,11	0,09	0,05	0,005	0,002	0
$\bar{x}.10^6$	7100	947	282	194	161	46	72	10,5

$\bar{x} = 1,0$

x_{Ca}	0	0,10	0,21	0,26	0,51	0,76	0,81	1
$\bar{x}_{Ca}$	0	0,65	0,80	0,85	0,90	0,90	0,91	1
$\overline{x.q}_K$	0,76	0,36	0,26	0,19	0,14	0,13	0,11	0
$\bar{x}.10^6$	10700	2400	320	244	170	87	115	31

CONCLUSION

RESUME - CONCLUSION

Au cours de ce travail, nous avons étudié quelques paramètres liés à l'ionisation réelle des sites dans des membranes à ionisation variable.

Nous nous sommes penchés plus particulièrement sur les propriétés d'équilibre significatives de la densité de charge (teneur en eau de gonflement, concentration en ions compensateurs, absorption d'électrolyte) et sur les conductivités de membranes.

A l'aide de différents types d'échantillons variant par la nature de la matrice ou par leur taux de greffage, nous avons pu effectuer une étude comparative mettant en évidence des modifications dues à la nature de la matrice et l'influence relative du degré de neutralisation ou du taux de greffage sur la densité de charge de ces membranes.

Chapitre I : *Nous avons rappelé quelques définitions caractérisant les échangeurs d'ions pour déterminer l'intérêt des propriétés d'équilibre avec une solution d'électrolyte.*

Une caractérisation préalable des différents types de membranes (acide polyacrylique greffé sur support hydrophobe (PTFE) et acide polyacrylique fixé sur support hydrophile (PVA)) et la description des techniques expérimentales ont permis de mettre en place les éléments nécessaires à l'analyse de nos résultats.

Chapitre II : *L'étude de la teneur en eau de gonflement a permis de mettre en évidence l'existence d'un minimum de gonflement pour les membranes* PTFE *à matrice hydrophobe en présence de l'ion* K^+.

Les membranes hydrophiles PVA *ne présentent pas ce minimum, cependant nous avons remarqué une inflexion du gonflement en présence d'ions* K^+, *inexistante en présence d'ions* Na^+.

Ce phénomène peut s'interpréter par des modifications de la structure de l'eau au voisinage de la matrice en présence de certains ions; cela favoriserait le renforcement de liaisons hydrophobes dans le cas où les motifs hydrophiles de l'acide acrylique avoisinent des groupements hydrophobes (PTFE).

Chapitre III : *Nous avons examiné les concentrations des différentes espèces dans les membranes, d'une part en déterminant le nombre de sites salifiés, d'autre part en mesurant la quantité d'électrolyte absorbé dans le liquide interstitiel.*

Des isothermes d'échange ont été effectués sur les membranes PVA *et* PTFE *entre les ions* H^+ *et les ions* Na^+ *ou* K^+. *Nous avons pu en conclure que les membranes* PTFE *présentaient une affinité plus grande pour l'ion* K^+ *aux degrés de neutralisation correspondant au minimum de gonflement.*

Les résultats concernant l'absorption d'électrolyte pour ces mêmes membranes PTFE *présentent une faible exclusion dans la même zone de neutralisation.*

Ces différents éléments pourraient avoir pour origine commune un renforcement des associations aux faibles degrés de neutralisation.

Chapitre IV : *A l'aide de la charge volumique apparente représentant la molarité des sites salifiés dans la membrane, nous avons pu avoir un paramètre commun aux échantillons* PTFE *à taux de greffage variable et aux variations du degré de neutralisation de ces mêmes membranes.*

La représentation de la conductivité pour ces deux types d'échantillons présente une allure analogue dans les deux cas, sauf pour les valeurs de la charge volumique apparente correspondant aux faibles degrés de neutralisation.

En prenant comme référence les échantillons à greffage variable, nous avons considéré que le déplacement de la courbe à ionisation variable correspondait à l'existence d'associations supplémentaires aux faibles degrés de neutralisation.

On peut les attribuer au renforcement des interactions hydrophobes qui, en contractant le matériau favorise une déshydratation partielle des sites. Les conséquences de ce phénomènes sont comparables à celles provoquées par une augmentation du taux de pontage.

Les mesures de conductivité, associées aux variations de l'exclusion du co-ion pour les membranes PVA, *nous ont amené à envisager l'existence d'eau liée et fortement structurée sur les fonctions alcool très hydrophiles.*

Chapitre V : *La détermination de valeurs du gonflement et de la conductivité des membranes carboxyliques en présence d'ions* Ca^{++} *a permis de confirmer l'existence de très fortes associations entre les sites et ces ions divalents.*

L'étude du partage des ions Ca^{++} et K^{+} dans la solution de l'électrolyte d'équilibre et dans la membrane a montré que la très grande affinité de ces membranes pour les ions Ca^{++} provoquait des variations très importantes de gonflement et de conductivité par rapport aux modifications de la solution d'électrolyte d'équilibre, mais que ces variations n'étaient que le reflet des modifications internes de la membrane.

Il apparait, enfin,,que la présence d'ions Ca^{++} dans les membranes carboxyliques peut permettre de modifier l'ionisation de ces membranes à pH constant

Pour conclure, nous mettrons à l'actif de ce travail le fait d'avoir mis en évidence des interactions liées à la matrice grâce à la comparaison des valeurs de la densité de charge à greffage et à ionisation variable.

D'autre part, la nature, hydrophobe du PTFE excluant l'eau du milieu,et celle, hydrophile du PVA qui au contraire la retient très fortement, montrent que la structure de l'eau dans les polymères chargés joue un rôle extrèmement important dont tous les facteurs ne sont pas encore élucidés.

Les propriétés particulières de ces membranes carboxyliques en présence d'ions Ca^{++} représentent une approche intéressante pour essayer de comprendre en partie le rôle de cet ion dans certains mécanismes biologiques.

A partir de ces résultats, on pourrait prévoir une mobilité accrue des ions alcalins, après correction de la tortuosité, et un abaissement du potentiel de membrane pour des échantillons sous forme calcium, en raison de la diminution de la densité de charge.

Il serait possible de pousser plus avant la comparaison avec des membranes biologiques, en étudiant par exemple les phénomènes électriques consécutifs à un régime impulsionnel. Cependant, il existe des conditions de structuration du matériau vivant, de perméabilité sélective et d'épaisseur qui ne peuvent absolument pas être remplies par des membranes synthétiques telles que les nôtres.

Toutefois, il serait possible de vérifier les variations de mobilité des différentes espèces ioniques par une détermination des coefficients de diffusion à l'aide de techniques fines (utilisation de traceurs).

En outre, une étude électrocinétique plus complète permettrait de déterminer l'importance des phénomènes d'hydratation dûs à l'hydrophobie ou l'hydrophilie des matériaux, en particulier par des mesures de transport d'eau.

ANNEXE

Dans cette annexe, nous avons rassemblé quelques résultats qui concernent les membranes PTFE, mais qui n'entrent pas directement dans le cadre de l'étude que nous avons entreprise sur la densité de charge.

Les mesures de diffusion d'électrolyte et de potentiel de concentration faisant habituellement partie des paramètres de caractérisation d'une membrane, nous nous sommes bornés à ne donner que les résultats et les techniques particulières mises en oeuvre pour y parvenir.

DIFFUSION D'ELECTROLYTE - POTENTIELS DE CONCENTRATION

I - Diffusion d'électrolyte

Une membrane séparant deux solutions d'un même électrolyte à des concentrations différentes est traversée par un flux de diffusion du compartiment le plus concentré vers le plus dilué.

En l'absence de tout courant électrique, il ne peut y avoir transport de charge : cette condition nécessite une équivalence des flux du cation et de l'anion bien que les deux espèces aient une perméabilité différente.

Cette diffusion correspond à un flux d'électrolyte passant d'un compartiment à l'autre. L'égalité des flux fait apparaître entre les deux solutions une différence de potentiel appelé "potentiel de concentration".

Apartir de la détermination du flux d'électrolyte J, on a pu montré que la grandeur eJ était indépendante de l'épaisseur de la membrane. METAYER (5) a montré que ce paramètre ne dépendait que :

- du type d'échangeur d'ions
- de son degré d'ionisation
- des espèces ioniques et des concentrations des solutions en contact avec les faces de la membrane.

Les relations entre la concentration interne en co-ions $\overline{c}_-$ et la molalité de la solution d'électrolyte m ont permis au même auteur d'introduire le paramètre eJ comme une fonction de m :

$$G(m) = \int_{\overline{c}_{-,1}}^{\overline{c}_{-,2}} F(\overline{c}_-)\, d\overline{c}_- = eJ$$

On a pu en déduire le flux J correspondant à un système de concentration quelconque m_2 / m_1 :

$$eJ_{(m_2/m_1)} = G(m_2) - G(m_1)$$

II- Potentiels de concentration

Lorsqu'il y a un transport d'espèces mobiles chargées assuré par plusieurs espèces, le nombre de transport t_i de l'espèce i indique la part relative de cette espèce i dans le transport total.

Ainsi pour une membrane échangeuse de cations à permé-abilité sélective, le transport du cation sera prépondérant dans le transport total et on pourra le définir ainsi :

$$\bar{t}_+ = \frac{\bar{D}_+ \bar{c}_+}{\bar{D}_+ \bar{c}_+ + \bar{D}_- \bar{c}_-}$$

Cette relation définit le nombre de transport vrai du cation. Les nombres de transport déterminés d'après des méthodes expérimentales donnent des valeurs qui diffèrent selon la méthode utilisée.

Les potentiels de concentration de membrane qui sont liés directement aux flux de diffusion d'électrolyte puisqu'ils résultent du même phénomène indiquent la tendance pour l'ion compensateur à traverser plus facilement la membrane.

KITTELBERGER (63) a proposé de relier le nombre de transport au potentiel de concentration :

$$\bar{t}_+ = \frac{E + E_o}{2\,E_o}$$ (échangeur de cations avec électrolyte 1-1)

E_o est le potentiel existant entre deux solutions séparées par une membrane échangeuse de cations idéale.
E est le potentiel de membrane

On définit ainsi un nombre de transport moyen repré-sentatif de l'état submicroscopique de la membrane.En effet au contraire des valeurs de flux ou de conductivité qui sont des valeurs globales de l'ensemble du matériau, le potentiel

de membrane est caractéristique de la région la moins sélective de la membrane.

III - Résultats

1 - Diffusion d'électrolyte

Les mesures de diffusion d'électrolyte ont été effectuées sur un échantillon PTFE greffé à 34% (1d1) en changeant le degré de neutralisation selon les valeurs $\bar{x}$=0,25;0,45;0,75;1,0 pour les couples de concentration suivants :0,01/0,03; 0,03/0,1; 0,1/0,3; 0,3/1 molaire en KCl.

Les résultats sont rassemblés dans le Tableau A1 et nous avons représenté la variation de G(m) en fonction de la concentration du compartiment concentré pour une solution diluée de KCl 0,01M (Figure A1)

Tableau A1

	$\bar{x}$	0,25	0,45	0,75	1,00	Moyenne
	C_1 / C_2					
$J \cdot 10^9$	0,01 / 0,03	1,28	0,88	1,01	1,24	1,10
	0,03 / 0,1	7,35	5,90	5,85	5,80	6,25
	0,1 / 0,3	26,4	22,2	19,6	25,6	23,4
	0,3 / 1	79,0	80,0	88,7	88,6	83,8
	C_2					
$G(m) \cdot 10^{12}$	0,03	1,02	0,70	0,81	0,99	0,88
	0,1	6,90	5,42	5,49	5,63	5,88
	0,3	28,0	23,2	21,2	26,1	24,6
	1	91,2	87,2	92,1	97,0	91,6

J Flux de diffusion d'électrolyte ($eq \cdot cm^{-2} \cdot s^{-1}$)

G(m) ($eq \cdot cm^{-1} \cdot s^{-1}$)

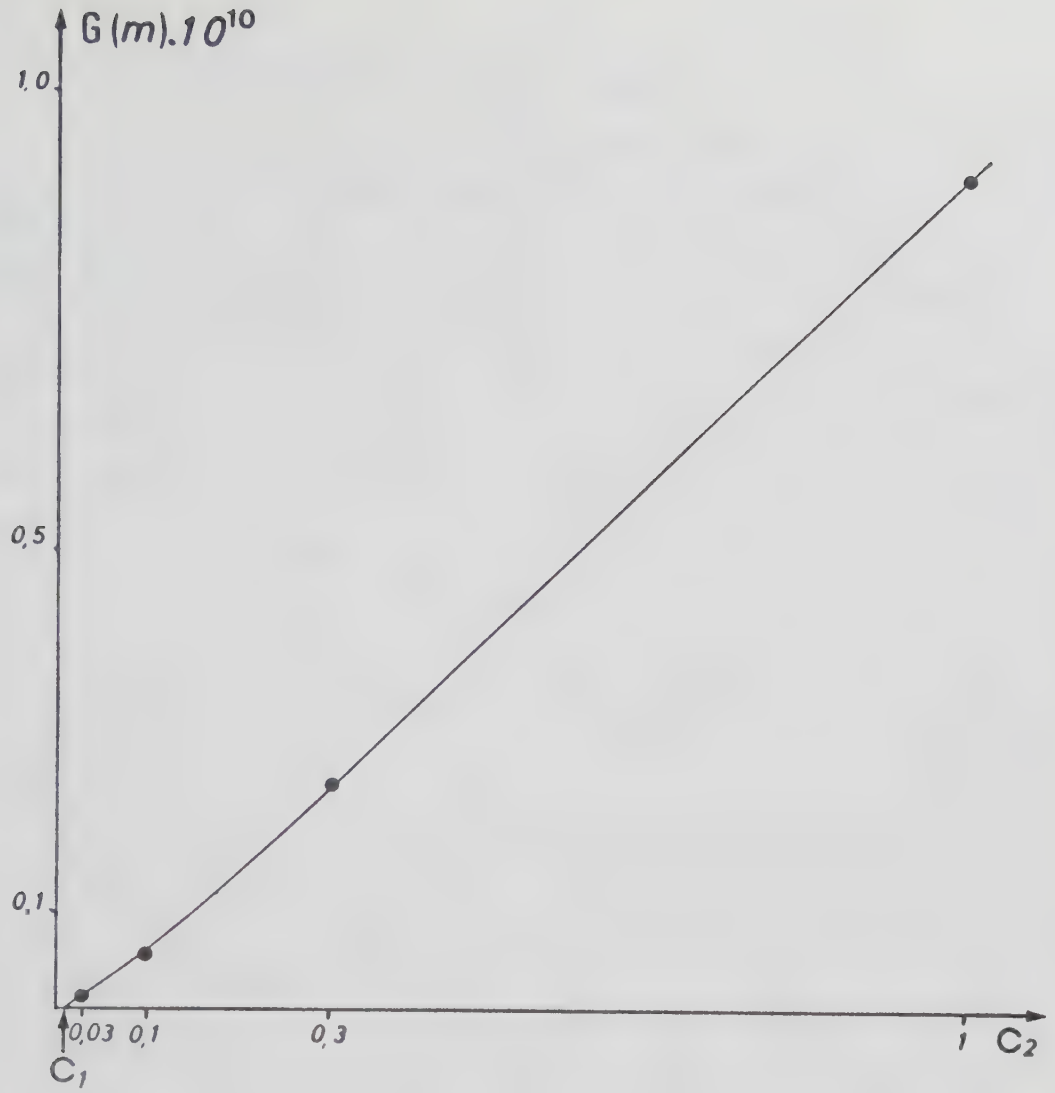


Figure A1 : Représentation de la fonction eJ = G(m) en fonction de la concentration du compartiment concentré C_2.
C_1 concentration du compartiment dilué.

Remarques :

1- La grandeur du flux de diffusion apparait comme très importante.

2- L'exploitation directe de ces résultats n'est pas possible pour déterminer les coefficients de diffudion du co-ion dans la membrane

3- Compte tenu de l'incertitude sur la mesure des flux de diffusion, il apparaît que les variations observées en fonction du degré de neutralisation ne sont pas significatives.

2 - Potentiels de concentration

Les mesures de potentiels de concentration, effectuées au cours des mêmes expériences que les déterminations des flux d'électrolyte, ont permis de calculer des nombres de transport moyens d'après le calcul effectué par KITTELBERGER.

Les différents résultats sont consignés dans le Tableau A2 et nous avons représenté le nombre de transport $\bar{t}_+$ en fonction des couples de concentration étudiés (Fig.A2) et en fonction du degré de neutralisation (Fig.A3).

Tableau A2

$\bar{t}_+$					
C_1 \ $\bar{x}$	C_2	0,25	0,45	0,75	1
0,01	0,03	0,88	0,88	0,92	1
0,03	0,1	0,81	0,85	0,85	0,98
0,1	0,3	0,69	0,78	0,79	0,86
0,3	1	0,56	0,63	0,68	0,70

$\bar{t}_+$ nombre de transport du cation

C_1 concentration du compartiment dilué

C_2 Concentration du compartiment concentré

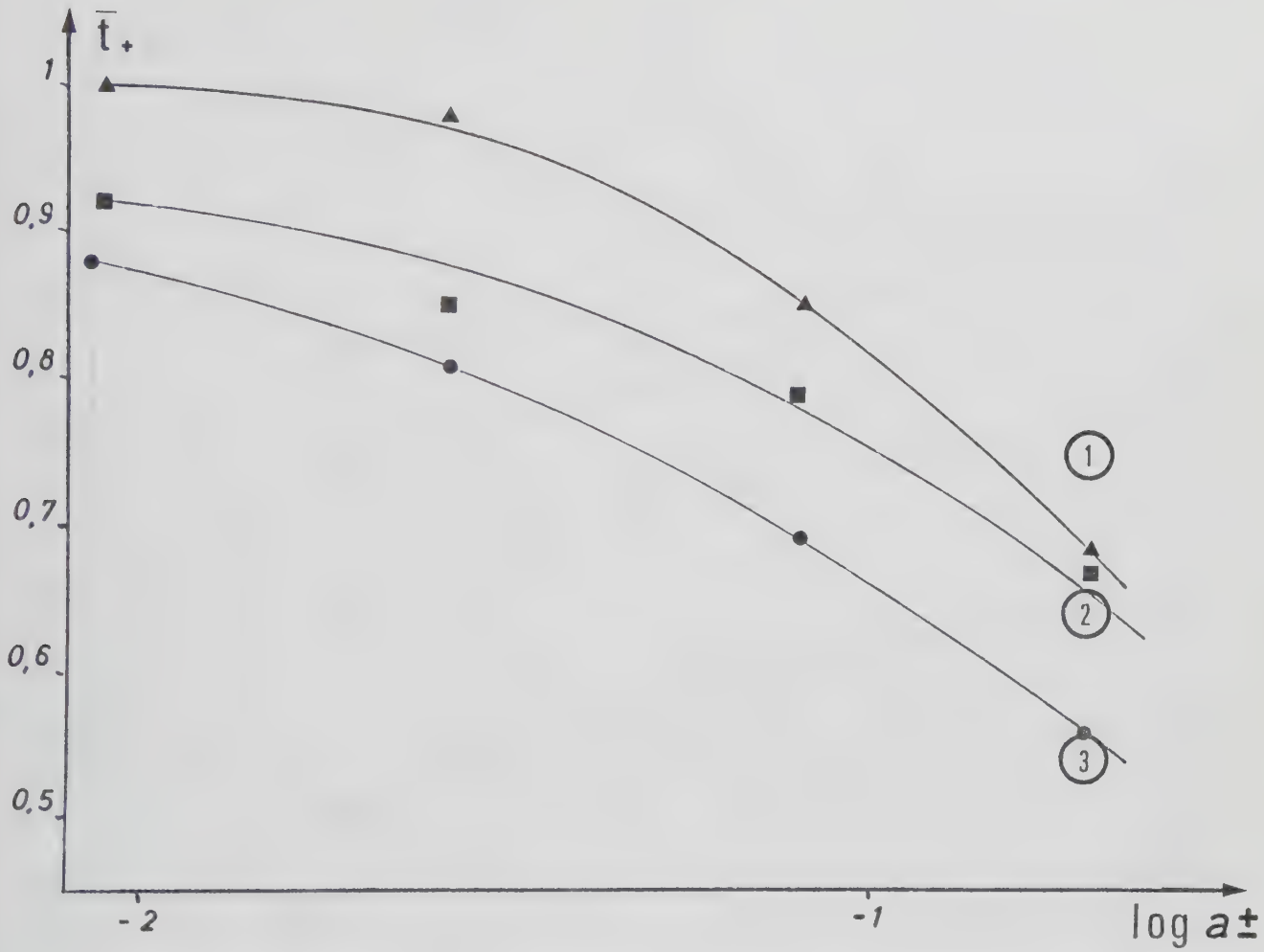


Figure A2 : Nombre de transport $\bar{t}_+$ en fonction de l'actvité moyenne de la solution du compartiment dilué
(1) $\bar{x} = 1$; (2) $\bar{x} = 0,75$; (3) $\bar{x} = 0,25$

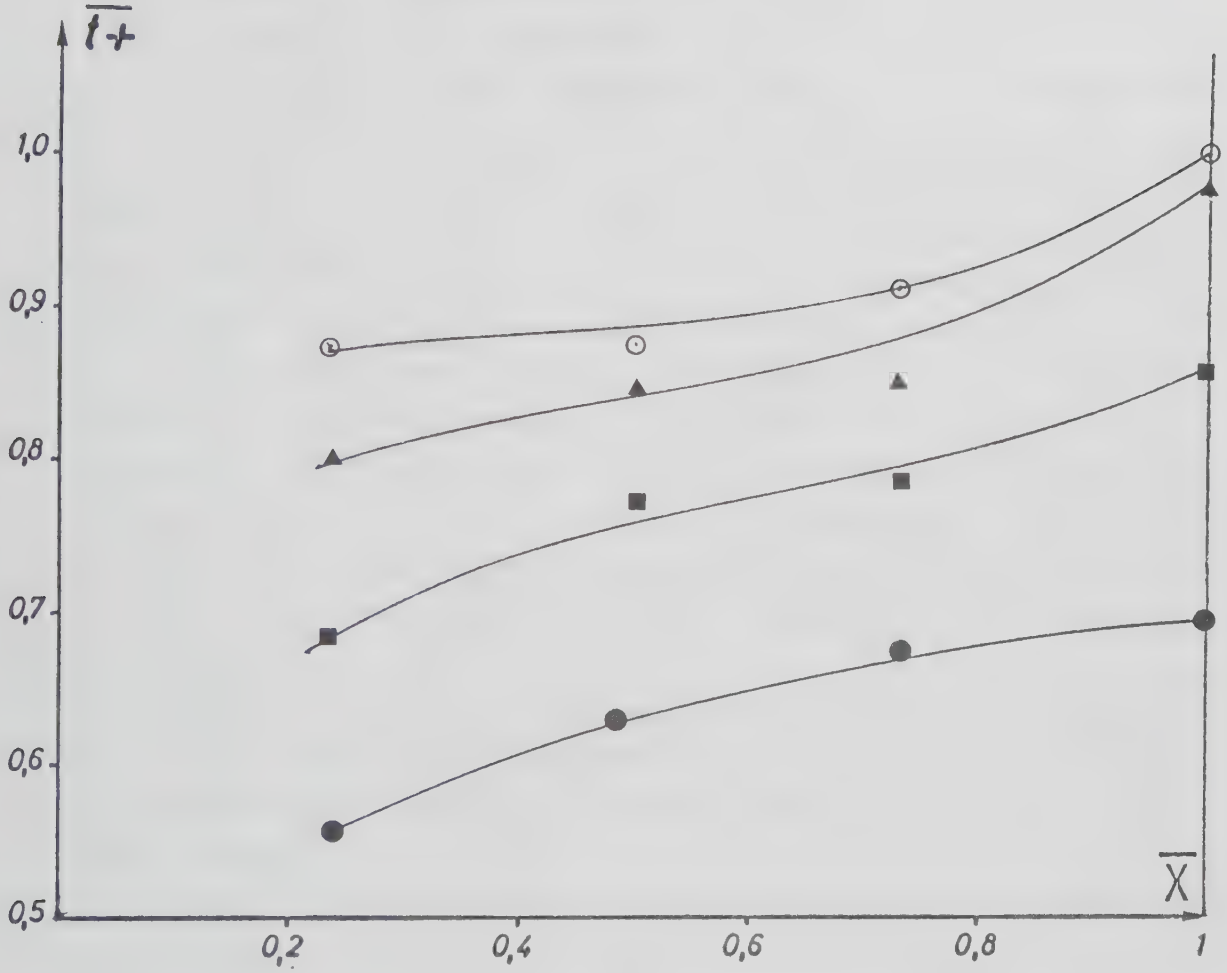


Figure A3 : Nombre de transport $\overline{t}_+$ en fonction du degré de neutralisation $\overline{x}$

(⊙) 0,01/0,03M; (▲) 0,03/0,1M; (■) 0,1/0,3M; (●) 0,3/1M

IV - Techniques expérimentales

Aux électrodes de mesures près, nous avons utilisé le même dispositif expérimental pour suivre les diffusions et pour déterminer les potentiels de concentration.

Nous nous sommes largement inspirés de la méthode mise au point au laboratoire par PRIGENT (25).

Pour les membranes à ionisation variable, il a été nécessaire de compléter l'appareillage expérimental de manière à pouvoir fixer le pH des solutions de chaque compartiment. Il a fallu mettre en place un système "tampon"

Les solutions tampons habituellement utilisées présentent un certain nombre d'inconvénients pour cet usage :

- Pour certains cations, les solutions tampons qui existent dans la zone de pH qui intéresse les échangeurs carboxyliques ($4 < pH < 9$) comportent des anions encombrants ou complexes pouvant éventuellement empoisonner la membrane ou compliquer les analyses
- L'apport d'un certain nombre d'espèces supplémentaires, chargées ou neutres,est susceptible de modifier suffisament le système pour rendre l'interprétation des mesures plus difficiles.
- Au cours d'une expérience de diffusion, il peut se produire une variation de concentration des espèces ioniques aux interfaces de la membrane; les solutions tampon n'étant que des régulateurs de pH, la variation de concentration à pH constant provoque un changement d'ionisation de la membrane.

Pour fixer l'ionisation de la membrane, le système tampon choisi doit imposer pour les mêmes variations de force ionique, la même loi de variation de pH que celle de la membrane: une résine échangeuse d'ions de même type que la membrane remplit ces conditions.

La littérature signale qu'il est possible d'utiliser des résines échangeuses d'ions pour fixer la concentration

d'une espèce ionique au sein d'une solution(64)(65). Par ailleurs l'examen de la représentation du pH en fonction du degré de neutralisation pour un échangeur d' ions carboxylique nous montre que pour $\bar{x}$ compris entre 0,3 et 0,9, la pente des courbes est relativement faible et constante.

A partir de ces diverses considérations, nous avons pu mettre au point une méthode originale pour fixer l'ionisation d'un système.

- Analyse du pouvoir tampon d'une résine carboxylique

1- Pouvoir d'échange d'ions de la résine

La résine utilisée Duolite C S 101) possède une grande capacité d'échange volumique (environ 3,5 meq / cm^3 de lit de résine). En introduisant 20 cm^3 de résine dans 70 cm^3 de solution, la concentration équivalente en tampon dans la solution est de l'ordre de 1 équivalent/ litre

2- Modification de l'acidité du milieu par addition de base ou d'acide

En se plaçant au point de demi-neutralisation ($\bar{x}$=0,5), une variation du pH de la solution de 0,1 unité pH produit un écart du degré de neutralisation de $\bar{x}$ = ±3% ;pour 1 cm^3 de résine cela correspond à une addition de 0,1 meq d'acide ou de base. Dans la cellule utilisée (20 cm^3 de résine + 70 cm^3 de solution) le pouvoir tampon défini par :

$$\frac{dC_{acide\ (ou\ base)}}{dpH}$$

indique une valeur de 0,3

3- MOdification de la force ionique

Pour un degré de neutralisation donné, la valeur du pH de la solution d'électrolyte se modifie sous l'influence de la résine si on change la force ionique. Ainsi une modification de la concentration dans un rapport 10 fait apparaître un changement de la valeur du pH de 0,75 unité pH.

La variation d'acidité de la solution impose une modification du degré de neutralisation de la résine. Cependant en effectuant le bilan de l'échange, on peut se rendre compte que cette modification peut être complètement négligée; en effet elle correspond stoechiométriquement à la libération des ions H^+.

- Dispositif expérimental

En modifiant légèrement une cellule standard, concue et réalisée au laboratoire par BOULOT (54)(Fig.A4), on peut introduire et enlever facilement la résine sans avoir à modifier ni la géométrie de la cellule, ni l'agitation du liquide au niveau de la membrane étudiée. Nous avons modifié le bouchon de fermeture de la cellule de manière à pouvoir y fixer à volonté une sorte de panier contenant la résine-tampon qui n'est séparée de la solution que par un grillage de nylon.

La résine est préalablement équilibrée au degré de n neutralisation voulu dans une solution de l'électrolyte étudié.

-Mise en oeuvre expérimentale

Pour chaque degré de neutralisation, nous procédons à une série de mesures pour les couples de concentration suivants en KCl :0,01M/0,03M ; 0,03M/0,1M ; 0,1M/0,3M ; 0,3M/1M.

Les cellules sont thermostatées à 25°C. L'agitation est assurée par des barreaux aimantés tournant à 300 tours/mn environ.La surface utile de diffusion a été réduite à 1,42 cm^2 au moyen d'un diaphragme amovible. Le volume de solution dans chaque compartiment est de 70 cm^3.

+ Diffusion d'électrolyte

Le contrôle du flux de diffusion d'électrolyte est assuré par conductimétrie de la solution diluée.

Le flux de diffusion est déterminé d'après la relation:

$$J = 10^3 \cdot \frac{V(\chi - \chi_o)C_o}{S.\Delta t.\chi_o} \quad (J : eq / cm^2 / s)$$

S	surface utile de membrane (cm^2)
V	volume de la solution diluée (cm^3)
Δt	durée de l'expérience (s)
C_o	concentration initiale de la solution diluée (eq / litre)
χ_o	conductivité initiale de la solution diluée
χ	conductivité en fin d'expérience

+ Potentiels de concentration

Dans les mêmes conditions opératoires, l'électrode de conductivité est remplacée par des électrodes Ag/AgCl plongeant dans chaque compartiment. Le potentiel pris par la pile ainsi constituée est mesuré à l'aide de l'appareillage potentiométrique déjà décrit (Chap.I p.22).

Quand l'état quasi-stationnaire est atteint, on recueille les solutions et on mesure le potentiel de Nernst à l'aide d'une jonction en verre microfissuré.

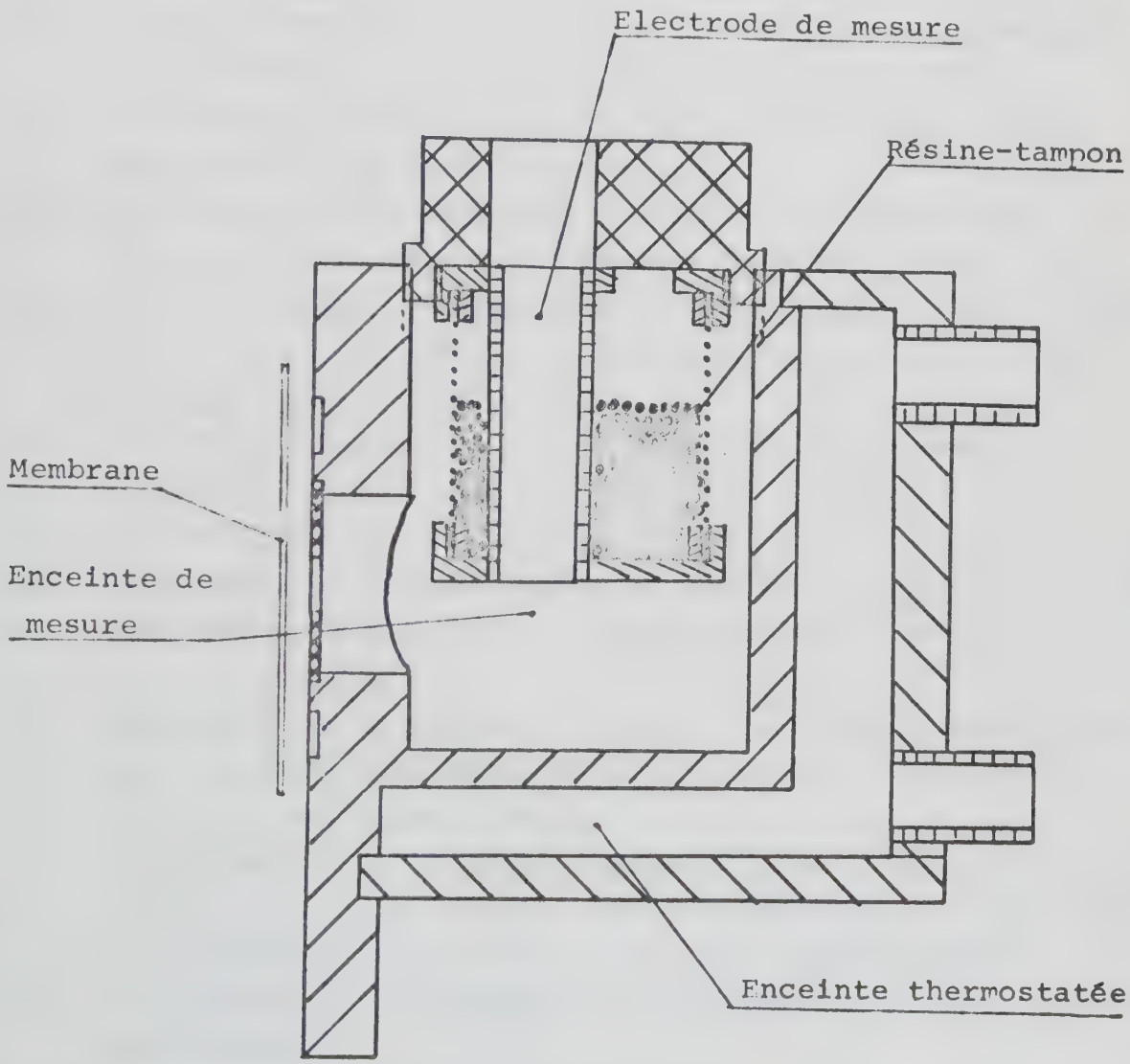


Figure A4 : Cellule de mesure pour les diffusions d'électrolyte et les potentiels de concentration.
Coupe longitudinale.

BIBLIOGRAPHIE

(1) F.HELFFERICH, *"Ion Exchange"*, Mc.Graw-Hill, Londres, (1962).

(2) J.A.MARINSKY, *"Ion Exchange"*, M.Dekker Inc., New-York, (1966).

(3) J.CRANK et G.S.PARK, *"Diffusion in polymers"*, Ac.Press, Londres.

(4) B.TREMILLON, *"Les résines échangeuses d'ions et leurs applications"*, Gauthier Villars, Paris, (1965).

(5) M.METAYER, *Thèse*, Rouen, (1969); E.SELEGNY et M.METAYER, *Macromol.Sci. Chem.*, A5, 3 , 611, (1971).

(6) A.CHAPIRO et P.SEIDLER, *Eur. Polymer J.*, 1 , 189, (1965).

(7) G.BEX, A.CHAPIRO, M.HUGLIN, A.M.JENDRYCHOWSKA-BONAMOUR et T.O'NEILL, *J. Polymer Sci.*, C 22 , 493, (1968).

(8) D.WATTIEZ, *Brevet B.V.*70.38.767, *Compte rendu fin de contrat D.G.R.S.T.* 66.00.418.

(9) R.FOLLIARD, C.BOURDILLON, M.MANOURY et D.WATTIEZ, *Cr. Acad. Sci. Paris*, C (Scéance du 6 Mai 1974).

(10) A.M.JENDRYCHOWSKA-BONAMOUR, *J. Chim. Phys.*, 70 , 12, (1973).

(11) E.SELEGNY, M.METAYER et R.FOLLIARD, *Cr. Acad. Sci. Paris*, C , 270 , 294, (1970).

(12) C.BRAUD, *Thèse de 3e Cycle, Paris*, (1971); C.BRAUD et E.SELEGNY, *Eur. Polymer J.*, 9 , 749, (1973).

(13) A.KATCHALSKY, *Progr. Biophys. Chem.*, 4 , 1 , (1956).

(14) I.MICHAELI et A.KATCHALSKY, *J. Polym. Sci.*, 23 , 683, (1957).

(15) S.A.RICE et F.E.HARRIS, *Z. Physik. Chem.(Frankfurt)*, 8 , 207, (1956).

(16) F.E.HARRIS et S.A.RICE, *J. Chem. Phys.*, 24 , 1258, (1956).

(17) S.A.RICE et M.NAGASAWA, *"Polyelectrolyte Solutions"*, Ac.Press, New-York, (1961).

(18) D.REICHENBERG et D.J.MAC CAULEY, *J. Chem. Soc.*, 2741, (1955).

(19) J.KIELLAND, *J. Soc. Chem. Ind.(Londres)*, 54 , 232T, (1935).

(20) A.P.VANSELOW, *J. Am. Chem. Soc.*, 54 , 1307, (1932).

(21) W.C.BAUMAN et J.EICHBORN, *J. Am. Chem. Soc.*, 69 , 2830, (1947)

(22) H.P.GREGOR, *J. Am. Chem. Soc.*, 70 , 1293, (1948); 73 , 642, (1951).

(23) L.B.LAZARE, R.SUNDHEIM et H.P.GREGOR, *J. Phys. Chem*, 60 , 641, (1956).

(24) H.P.GREGOR, *"Ion exchange membranes laboratory test manual"*, Polytechnic Inst. Brooklyn, N.Y. (1960).

(25) Y.PRIGENT, *Thèse*, Rouen (1967) ; E.SELEGNY et Y.PRIGENT, *Bull. Soc. Chim.*, 2245 , 3609 , 3615 ,(1968).

(26) E.SELEGNY, *Compte rendu fin de contrat* D.G.R.S.T. 690250.

(27) F.HELFFERICH et H.D.OCKER, *Z. Physik. Chem.(Frankfurt)*, 10 , 213 ,(1957).

(28) H.P.GREGOR, F.GUTOFF et J.I.BREGMAN, *J. Colloid. Sci.*, 6 , 245 ,(1951).

(29) K.W.PEPPER, D.REICHENBERG et D.K.HALE, *J. Chem. Soc.*, 1952 , 3129.

(30) S.LINDENBAUM, C.F.JUMPER et G.E.BOYD, *J. Phys. Chem.*, 63 , 1924 ,(1959).

(31) C.CALMON, *Anal. Chem.*, 24 , 1456 ,(1952); 25 , 490 ,(1953).

(32) A.KATCHALSKY et M.ZWICK, *J. Polym. Sci.*, 16 , 221 ,(1955).

(33) C.W.DAVIES et G.D.YEOMAN, *Trans. Faraday Soc.*, 49 , 968 ,(1953).

(34) H.P.GREGOR, M.J.HAMILTON, J.BECHER et F.BERNSTEIN, *J. Phys. Chem.*, 59 , 874 ,(1955).

(35) M.MANDEL et M.G.STADHOUDER, *Makromolek. Chem.*, 80 , 141 ,(1964).

(36) H.S.FRANCK et W.Y.WEN, *Discuss. Faraday Soc.*, 24 , 133 ,(1957).

(37) I.M.KLOTZ, *Fedn Proc. Fedn Am. Socs exp. Biol.*, 24 , 524 ,(1965).

(38) J.C.FENYO, *Thèse*,Rouen,(1974).

(39) M.BLOCK, *Thèse*, Imperial College, Londres,(1964).

(40) E.SELEGNY, E.KORNGOLD et Y.MERLE, *J. Chim. Phys.*, 64 , 897 ,(1967).

(41) F.G.DONNAN, *Z. Physik. Chem.*, A.162 , 369 ,(1934).

(42) K.F.BONHOEFFER, L.MILLER et U.SCHINDEWOLF, *Z. Physik. Chem.*, 198 , 270 ,(1951).

(43) G.MANECKE et K.F.BONHOEFFER, *Z. Elektrochem.*, 55 , 475 ,(1951).

(44) K.S.SPIEGLER, *J. Electrochem. Soc.*, 100 ,303C ,(1953).

(45) A.E.LAGOS et J.A.KITCHENER, *Trans. Faraday Soc.*, 56 , 1245 ,(1960).
(46) B.A.SOLDANO, *Ann. N.Y. Acad. Sci.*, 57 , 116 ,(1953).
(47) G.E.BOYD, B.A.SOLDANO et O.D.BONNER, *J. Phys. Chem.*, 58 , 456 ,(1954).
(48) N.ISHBAHI, T.SEIYAMA et W.SAKAI, *J. Electrochem. Soc., Japan*, 23 , 182 ,(1955).
(49) D.RICHMAN et H.C.THOMAS, *J. Phys. Chem.*, 60 , 237 ,(1956).
(50) M.TETENBAUM et H.P.GREGOR, *J. Phys. Chem.*, 58 , 1156 ,(1954).
(51) K.S.SPIEGLER et M.R.J.WILLIE, *"Physical techniques in biological research"*, G.Oster et A.Pollister, Academic press Inc.,N.Y.,(1956).
(52) K.S.SPIEGLER et C.D.CORYELL, *J. Phys. Chem.*, 57 , 687 ,(1953).
(53) M.DEMARTY, *Thèse*, Rouen,(1974).
(54) J.F.BOULOT, *Thèse de spécialité*, Paris,(1972).
(55) A.KATCHALSKY, Z.ALEXANDROWICZ et O.KEDEM, *"Polyelectrolyte solutions" dans "Chemical physics of ionic solutions"*, édité par B.E.Conway et R.G.Barradas, John Wiley,(1964).
(56) D.BOURGEOIS, *Thèse de spécialité*, Paris,(1969).
(57) F.HELFFERICH, *Nature*, 189 , 1001 ,(1961).
(58) F.HELFFERICH, *J. Am. Chem. Soc.*, 84 , 3237 ,(1962).
(59) E.KORNGOLD, *Thèse d'université*, Rouen,(1967).
(60) H.G.SPENCER et T.M.ELLISON, *J. Phys. Chem.*, 69 , 2415 ,(1965).
(61) H.GOUDEAU, *Thèse*, Paris,(1973)
(62) I.TASAKI, *"Nerve excitation"*, C.Thomas Publisher, Springfield, Ill.,(1968).
(63) W.W.KITTELBERGER, *J. Phys. and Coll. Chem.*, 53 , 392 ,(1953).
(64) F.HELFFERICH et H.D.OCKER, *Z. Physik. Chem.(Frankfurt)*, 10 , 213 ,(1957).
(65) J.G.Mc KELVEY, K.S.SPIEGLER et M.R.J.WILLIE, *J. Phys. Chem.*, 104 , 387 ,(1957).